

**Nanochemische Zusammensetzungsanalyse mittels
anomaler Röntgenkleinwinkelstreuung (ASAXS):
Erbium und Ytterbium dotierte
Oxyfluorid-Glaskeramiken**

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

im Fach Chemie

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I

Humboldt-Universität zu Berlin

von

Dipl.-Phys. Sylvio Haas

Präsident der Humboldt-Universität zu Berlin:

Prof. Dr. Dr. Christoph Marksches

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I:

Prof. Dr. Andreas Herrmann

Gutachter:

1. Prof. Dr. Klaus Rademann

2. Prof. Dr. Christian Rüssel

3. Prof. Dr. Rainer Kranold

eingereicht am: 25.05.2010

Tag der mündlichen Prüfung: 01.09.2010

Abstract

In the present work an evaluation method for anomalous small-angle X-ray scattering (ASAXS) to analyze nanochemical compositions of all involved phases of a sample has been developed and was applied to a glass ceramic. The nanochemical analysis differs from the known methods of partial structure factors or functions (PSF) by the applicability to virtually any system, because the new evaluation method does not require any limiting assumptions regarding the anomalous corrections of the atomic scattering factors of the individual elements. Unlike the PSF's normally used, the relevant sample properties, i.e. nanostructure and nanochemical composition, will be determined directly from the differential scattering cross sections as a function of the X-ray energy and the scattering vector. Extensive ASAXS experiments at a selected oxyfluoride glass ceramic were done and analyzed by the developed method. The investigated glass ceramic, which is co-doped with selected lanthanides like erbium and ytterbium, shows the nonlinear optical property of frequency upconversion.

It was shown that it is possible to determine quantitatively the average compositions of all phases of a system using ASAXS. In contrast to EDX studies, ASAXS provides average compositions, which represent the sample better from a statistical point of view. The nanochemical composition analysis of the glass ceramic yielded the result that the cadmium is not part of the nanoparticle phase, which has an average composition of 17% Pb 2% Er 17% Yb 64% F (at %).

TEM studies imply that the nanoparticles in the glass can be described by ellipsoids. It was shown that the scattering curves of the ASAXS studies can be simulated by such a structural model.

Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine Auswertemethodik für anomale Röntgenkleinwinkelstreuung (ASAXS) zur nanochemischen Zusammensetzungsanalyse der beteiligten Phasen eines Probensystems entwickelt und auf eine Glaskeramik angewendet. Die nanochemische Analyse unterscheidet sich von den bekannten Verfahren der partiellen Strukturfaktoren bzw. -funktionen (PSF) durch die Anwendbarkeit auf nahezu jedes Probensystem, da keine einschränkenden Annahmen bezüglich der anomalen Korrekturfaktoren der atomaren Streufaktoren der einzelnen Elemente getroffen werden müssen. Im Gegensatz zu den üblicherweise verwendeten PSF's werden die relevanten Probeneigenschaften, d.h. die Nanostruktur und die nanochemische Zusammensetzung, direkt aus den Verläufen der differentiellen Streuquerschnitte in Abhängigkeit von der Röntgenenergie und des Streuvektorbetrages bestimmt.

Es wurden umfangreiche anomale Röntgenkleinwinkelstreuexperimente an einer ausgewählten Oxyfluorid-Glaskeramik durchgeführt und mit der entwickelten Methode analysiert. Die untersuchte Glaskeramik, welche mit den seltenen Lanthanoiden Erbium und Ytterbium dotiert ist, zeigt die nichtlineare optische Eigenschaft der Frequenzerhöhung. Es konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, die gemittelte Zusammensetzung der Teilchenphase und die der amorphen Glasmatrix mittels ASAXS quantitativ zu bestimmen. Im Gegensatz zu EDX-Studien liefert ASAXS gemittelte Zusammensetzungen, die das Probensystem aus statistischer Sicht besser repräsentieren. Die nanochemische Zusammensetzungsanalyse der Glaskeramik lieferte das Ergebnis, dass das Cadmium kein Bestandteil der Nanopartikelphase ist, die eine gemittelte Zusammensetzung von 17% Pb 2% Er 17% Yb 64% F (at %) aufweist.

TEM-Studien implizieren, dass die Nanopartikel im Glas näherungsweise als Rotationsellipsoide beschrieben werden können. Es wurde gezeigt, dass die Streukurven der ASAXS Studien mit einem solchen Strukturmodell modelliert werden können.

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	1
1.1	Einleitung	1
1.2	Zielsetzung	2
2	Grundlagen der Kleinwinkelstreuung	5
2.1	Röntgenkleinwinkelstreuung	5
2.2	Anomale Röntgenkleinwinkelstreuung	8
2.3	Methoden der ASAXS-Auswertung	11
3	Nanoteilchen in anorganischen Gläsern/Glaskeramiken	15
3.1	Glas/Glaskeramik	15
3.1.1	Der Glaszustand	15
3.1.2	Methoden der Dotierung von Gläsern mit Metallionen	17
3.1.3	Kristallisation in Gläsern/Glaskeramiken	19
3.2	Eigenschaften von Lanthanoid dotierten Glaskeramiken	21
3.2.1	Mehrphotonisch angeregte Fotolumineszenz für Yb/Er dotierte Systeme	21
3.2.2	Quanteneffizienz der Frequenzerhöhung	22
3.2.3	Kristallzusammensetzung der optisch aktiven Nanokristallite von Pb / Cd / Yb / Er dotierten Gläsern	24
4	Zusätzliche Charakterisierungsmethoden	27
4.1	Spektroskopische Methoden	27
4.1.1	Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF)	27
4.1.2	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) . . .	29
4.1.3	Ionenselektive Elektrode (ISE)	29
4.1.4	Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAFS)	30
4.2	Mikroskopische Methoden	31
4.2.1	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	32
4.2.2	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)	34
5	Erweiterung des ASAXS-Messplatzes am BESSY II	35
5.1	7T-MPW-SAXS-Messplatz am BESSY II des HZB	35
5.2	Instrumentelle Erweiterungen	37
5.2.1	Entwicklung einer Fotodiode im Primärstrahlabsorber	37
5.2.2	Entwicklung eines neuen Fast-Shutters	38
5.2.3	Entwicklung von Flüssigkeitsprobenhaltern	39
5.2.4	Entwicklung eines Ofens für <i>in situ</i> ASAXS	40
5.3	Kalibrierungen	41
5.3.1	2D Multi-Wire-Proportional-Zähler (MWPC-Detektor)	41
5.3.2	Re-Kalibrierung des Streustandards Glassy-Carbon-K	43
5.4	Software Entwicklungen	48
5.4.1	Steuerprogramme für automatisierte (A/GI-)SAXS-Messungen	48
5.4.2	SAXS-Datenreduktionsprogramm (SASREDTOOL)	49

6	Herstellung und Charakterisierung der Oxyfluorid-Glaskeramik	51
6.1	Herstellung der Oxyfluorid-Glaskeramik	51
6.2	Zusammensetzungsanalyse des Grundglases	53
6.3	Dichtebestimmung der Glaskeramiken für die nanochemische ASAXS-Auswertung	55
6.4	Dickenbestimmung der Glaskeramiken für die Kalibrierung der differentiellen Streuquerschnitte	57
7	Experimentelle Ergebnisse der getemperten Glaskeramiken	59
7.1	Anomale Röntgenkleinwinkelstreuexperimente (ASAXS)	59
7.1.1	Durchführung der ASAXS-Experimente	59
7.1.2	Experimentell gemessene differentielle Streuquerschnitte	66
7.2	XANES-Untersuchungen	77
7.2.1	Durchführung der XANES-Experimente	77
7.2.2	Qualitative Diskussion der gemessenen XANES-Spektren	78
7.2.3	Zusammenfassung der XANES-Messungen	80
7.3	Transmissionselektronenmikroskopie	82
7.4	Röntgendiffraktionsmessungen (XRD)	83
7.4.1	Durchführung der XRD-Messungen	84
7.4.2	XRD-Spektren	84
7.4.3	Zusammenfassung der XRD-Ergebnisse	85
8	Nanostruktur und nanochemische Analyse der getemperten Glaskeramiken	87
8.1	Qualitative Auswertung der ASAXS-Ergebnisse	87
8.2	Quantitative theoretische Beschreibung der ASAXS-Kurven	90
8.3	Entwicklung einer nichtlinearen Regressionsroutine für ASAXS-Experimente . .	95
8.3.1	Konzept der simultanen nichtlinearen Regression	95
8.3.2	Implementierte numerische Algorithmen in der Matlab-Klasse	97
8.3.3	Einfluss des Konvergenzkriteriums auf die Regressionsergebnisse	100
8.4	Ergebnisse der quantitativen Modellierung der Streukurven	103
8.4.1	Analyse der Regressionsqualität in Abhängigkeit des Strukturmodells .	103
8.4.2	Geometrische Strukturparameter des Rotationsellipsoid-Strukturmodells	106
8.4.3	Qualitative Diskussion des energieabhängigen Streukontrastes	109
8.5	Quantitative Nanochemische Analyse des Streukontrastes	110
8.5.1	Entwicklung einer quantitativen theoretischen Modellierungsroutine . .	110
8.5.2	Ergebnisse und Diskussion der quantitativen Modellierung der Streu- kontraste	113
8.5.3	Simulation der Energieabhängigkeit des Streukontrastes	115
8.5.4	Simulation der energieabhängigen differentiellen Streuquerschnitte (A- Plot)	116
8.6	Zusammenfassung des Strukturmodells der Oxyfluorid-Glaskeramik	117
9	Zusammenfassung und Ausblick	119
A	Übersicht der verwendeten Röntgenenergien für die Kleinwinkelstreuexperimente	121
B	Kalibrierung der Streuwinkel der XRD-Messungen	123
C	Übersicht der untersuchten Glaskeramiken	127
D	Übersicht der Zusammensetzung der Glaskeramik	129

Literaturverzeichnis	131
Abbildungsverzeichnis	141
Tabellenverzeichnis	145
Abkürzungsverzeichnis	147
Publikationsliste	149
Danksagung	153

1 Einführung

1.1 Einleitung

Glas und Glaskeramiken spielen in vielen Bereichen des täglichen Lebens sowie in der Industrie eine wichtige Rolle. Je nach Anwendungsbereich müssen diese unterschiedliche Anforderungen erfüllen. Beispielsweise sollen Fenstergläser isolieren und dennoch transparent sein. Kaminofenfenster oder Glasgeschirr müssen eine hohe Temperaturwechselbeständigkeit aufweisen. Die Eigenschaften von Gläsern und Glaskeramiken werden von der Glaszusammensetzung und von den oft in ihnen vorkommenden Phasen im Nanometerbereich definiert. Die Entstehung dieser Nanoheterogenitäten wird durch die Neigung eines Glassystems zur Entmischung und Kristallisation beeinflusst. Eine Möglichkeit zur Steuerung dieser Entmischungs- und Kristallisationsvorgänge ist eine gezielte Temperaturbehandlung des Glassystems. Bilden sich kristalline Phasen in einem Glassystem aus, handelt es sich um eine Glaskeramik. Sollten die Entmischungen amorph bleiben, handelt es sich weiterhin um ein Glas. Für die Weiterentwicklung von Gläsern und Glaskeramiken spielt demzufolge die Erkenntnis über die Nanostruktur eine wichtige Rolle.

Zur Untersuchung von Nanophasen bietet sich neben der abbildenden Methode der Elektronenmikroskopie die Röntgenkleinwinkelstreuung an. Die Röntgenkleinwinkelstreuung (*small angle X-ray scattering*; SAXS) gehört zur Gruppe der integralen analytischen Methoden, mit ihr ist es möglich, Objekte im Größenbereich von ungefähr 1-200 nm zu untersuchen. Vorteil gegenüber den lokalen Methoden (beispielsweise der Elektronenmikroskopie) ist, dass über eine Vielzahl von Objekten gemittelt wird (typischerweise mehr als 1×10^{14} Objekte). Die SAXS-Methode kann Informationen über die Form, Anzahl und Größenverteilung der Objekte liefern. Im Fall von dicht gepackten Systemen ist es zusätzlich möglich, Informationen über die interpartikuläre Wechselwirkung der Objekte zu extrahieren.

Nicht nur Form und Größe von Objekten definieren die Eigenschaften von Materialien, sondern auch die Zusammensetzung der einzelnen Phasen. Die Bestimmung der Zusammensetzung von einzelnen Phasen kann mit der lokalen zerstörungsfreien Methode der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (*energy dispersive X-ray spectroscopy*; EDX) durchgeführt werden. Ein Vorteil der EDX-Methode ist, dass die Auswertung und Interpretation der EDX-Spektren einfach und schnell durchgeführt werden kann. Arbeiten von Dantelle *et al.* [1, 2] und Kukkonen *et al.* [3] zeigen, dass die EDX-Methode bei sehr kleinen Objekten im Nanometerbereich nur eingeschränkt angewendet werden kann. Es ist nicht auszuschließen, dass mit EDX beide Phasen (Nanopartikel und Umgebung) simultan hinsichtlich der Zusammensetzung analysiert werden. Dieser Effekt verstärkt sich mit abnehmender Größe der zu untersuchenden Phasen des Probensystems. Des Weiteren ist die Schlussfolgerung auf eine gemittelte Aussage für die gesamte Probe, ausgehend von einer lokalen EDX-Untersuchung, aus Sicht der Statistik problematisch.

Die einzige integrale zerstörungsfreie Methode zur Bestimmung von Phasenzusammensetzungen stellt die anomale Röntgenkleinwinkelstreuung (*anomalous small angle X-ray scattering*; ASAXS) dar. Hierbei wird die anomale Dispersion der atomaren Streuamplitude eines Elementes in der Nähe seiner Röntgenabsorptionskante gezielt ausgenutzt: der Streukontrast wird verändert, um Aussagen über einzelne Elemente zu erlangen. Diese Technik der Kontrastvariation definiert im Zusammenhang mit einer hier neu entwickelten Auswertemethode

die nanochemische Zusammensetzungsanalyse.

Ein Literaturüberblick (siehe Kapitel 2) zeigt, dass es Auswertemethoden von SAXS an Zweiphasensystemen gibt, deren Anwendbarkeit stark vom Probensystem abhängt. Die Konzepte der Berechnung von partiellen Strukturfaktoren aus SAXS-Experimenten können in der Regel nur auf Probensysteme angewendet werden, bei denen es nur ein resonant streuendes Element gibt, d.h., bei Röntgenenergien in der Nähe einer Röntgenabsorptionskante des resonant streuenden Elementes variiert nur dessen atomare Streuamplitude und die der anderen Elemente des Probensystems sind als energieunabhängig in diesem Energiebereich anzusehen. Diese Annahme beschränkt die Anzahl der zu untersuchenden Probensysteme mit SAXS.

Daraus ergibt sich die Notwendigkeit der Entwicklung einer Auswertemethode für SAXS, welche die tatsächlichen Energieabhängigkeiten der atomaren Streuamplituden aller Elemente eines Probensystems berücksichtigt. Diese Methode wird es erlauben, Probensysteme mit SAXS zu untersuchen, bei denen die Röntgenabsorptionskanten von verschiedenen Elementen sehr nah beieinanderliegen, wodurch die Energieabhängigkeit des Streukontrastes in diesem Energiebereich von mehreren Elementen verursacht wird. Des Weiteren sollte die Auswertemethode es ermöglichen, SAXS-Experimente simultan zu analysieren, welche an verschiedenen Röntgenabsorptionskanten durchgeführt worden sind. Diese Option wird es ermöglichen, die Anzahl der freien Parameter des gewählten Strukturmodells zu minimieren.

Für die Entwicklung dieser neuen Auswertemethode wurde ein sehr gut geeignetes Modellsystem ausgewählt. Im vorliegenden Fall eine Oxyfluorid-Glaskeramik, welche mit Erbium, Ytterbium und Cadmium dotiert ist. Dieses Modellsystem bietet sich aus den folgenden Gründen für die Entwicklung der Methode an:

- Nanopartikel in Gläsern oder Glaskeramiken sind in den meisten Fällen langzeitstabil und liegen dispergiert vor.
- Es können SAXS-Experimente an mehreren Röntgenabsorptionskanten durchgeführt werden, um die Methode ausführlich zu testen. Wesentliche eigenschaftsbestimmende Elemente des Modellsystems (Oxyfluorid-Glaskeramik) haben experimentell zugängliche Röntgenabsorptionskanten (Erbium, Ytterbium, Blei und Cadmium).
- Die energieabhängigen Streuamplituden von Erbium und Ytterbium überlagern sich im Röntgenenergiebereich von ungefähr 7-11 keV, wodurch eine Anwendung klassischer Methoden nicht möglich ist.

Eine eindeutige Bestimmung der Zusammensetzung der Nanopartikel in dieser Oxyfluorid-Glaskeramik konnte bis zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht durchgeführt werden. In der Literatur zu diesem System wird eine umstrittene Diskussion über die Zusammensetzung der Nanopartikel geführt [1, 3–9]. Die Anwendung der neu entwickelten SAXS-Auswertemethode soll es prinzipiell ermöglichen, eine eindeutige Aussage über die Nanokristallite zu treffen. Insbesondere soll die Frage geklärt werden, ob das Cadmium in die Nanokristalle eingebaut ist oder nicht. Wang *et al.* [4] postulierten dieses, wohingegen Kukkonen *et al.* [3] und Dantelle *et al.* [1, 2] dieses indirekt ausschließen.

1.2 Zielsetzung

Im Rahmen dieser Arbeit sollen die Strukturparameter (Form und Größe der Nanopartikel) einer mit Erbium und Ytterbium dotierten Oxyfluorid-Glaskeramik mittels anomaler Röntgenkleinwinkelstreuung bestimmt werden. Darüber hinaus sollte die gemittelte Zusammensetzung der einzelnen Phasen der Glaskeramik aus diesen Untersuchungen bestimmt werden.

Für diesen Zweck besteht die Notwendigkeit der Entwicklung einer neuen Auswertemethodik für anomale Röntgenkleinwinkelstreuung, welche die Energieabhängigkeit der atomaren Streufaktoren aller Glaskomponenten (Elemente) berücksichtigt. Diese Auswertemethode soll an verschiedenen Röntgenabsorptionskanten (Er, Yb, Pb und Cd) simultan durchgeführt werden.

2 Grundlagen der Kleinwinkelstreuung

2.1 Röntgenkleinwinkelstreuung

Der Effekt der Röntgenkleinwinkelstreuung (*small angle X-ray scattering*; SAXS) wurde um 1930 entdeckt und erstmals von André Guinier [10] beschrieben. Die Methode eignet sich zur Untersuchung von Strukturen mit kolloidalen Abmessungen, d.h. Größen von einem bis einigen hundert Nanometern. Zur Anwendung der Methode bei der Untersuchung von kolloidalen Teilchen in Festkörpern oder Flüssigkeiten existiert umfangreiche Literatur [11–13]. Im Folgenden werden fundamentale Zusammenhänge zwischen Experiment und Theorie dargestellt und es wird auf die in dieser Arbeit verwendeten physikalischen Größen eingegangen.

Die Streuung von Röntgenstrahlung (elektromagnetische Wellen mit einer Photonenenergie zwischen ungefähr 100 eV bis 250 keV) beruht auf der Wechselwirkung der einfallenden Röntgenphotonen mit den Elektronen in der zu untersuchenden Probe. Die Wechselwirkung lässt sich als Anregung von elektromagnetischen Dipolschwingungen der Elektronen beschreiben. Im Rahmen dieser Näherung summieren sich die abgestrahlten Wellen zu einer Gesamtstreuamplitude auf (Fernfeldapproximation der Dipolschwingung). Hierbei kann von einem quasielastischen Streuprozess ausgegangen werden, d.h., die Wellenlänge der gestreuten Röntgenphotonen ändert sich nicht. Bei der Addition der einzelnen Amplituden muss der Phasenunterschied zwischen den gestreuten Wellen berücksichtigt werden. Der Phasenunterschied zwischen zwei gestreuten Wellen ist durch folgende Beziehung gegeben

$$\Delta\varphi \equiv \varphi_1 - \varphi_2 = \vec{k} \cdot \vec{r} - \vec{k}_0 \cdot \vec{r} = \vec{q} \cdot \vec{r}. \quad (2.1)$$

Wobei \vec{r} der Vektor zwischen den beiden Streuzentren ist (Abbildung 2.1). Der Streuvektor \vec{q} ist über die Wellenvektoren der einfallenden und der gestreuten Welle definiert: $\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}_0$. Eine für die Kleinwinkelstreuung relevante Variable ist der Betrag des Streuvektors q , der durch folgende Beziehung definiert ist

$$q \equiv |\vec{q}| = 2 \left| \vec{k}_0 \right| \sin(\theta) = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta). \quad (2.2)$$

Hierbei ist λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung und θ der halbe Streuwinkel (siehe Abbildung 2.1). Weiterhin wurde in Gleichung (2.2) die Annahme ausgenutzt, dass es sich um einen quasielastischen Streuprozess handelt. Da Elektronen nicht lokalisiert werden können (limitiertes Auflösungsvermögen der Kleinwinkelstreuung), ist es zweckmäßig das Konzept der Elektronendichte einzuführen. Die Elektronendichte, die mit $\rho(\vec{r})$ bezeichnet wird, gibt die Anzahl der Elektronen pro Einheitsvolumen an. Mit dieser Definition von $\rho(\vec{r})$ folgt, dass ein Volumenelement dV am Ort \vec{r} genau $\rho(\vec{r}) \cdot dV$ Elektronen beinhaltet. Unter Berücksichtigung von Gleichung (2.1) lässt sich die Gesamtstreuamplitude der Kleinwinkelstreuung berechnen

$$A(\vec{q}) = A_0(\vec{q}) \int_V \rho(\vec{r}) \cdot \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}) dV. \quad (2.3)$$

Die Integration wird über das gesamte durchstrahlte Probenvolumen V ausgeführt. $A_0(\vec{q})$ ist die Streuamplitude eines einzelnen Elektrons und $\rho(\vec{r})$ die Elektronendichte (Abbildung 2.1).

Mathematisch entspricht die Amplitude $A(\vec{q})$ der Fouriertransformation der Elektronendichte $\rho(\vec{r})$ des streuenden Objektes. Für die im Experiment zugängliche Intensität der gestreuten

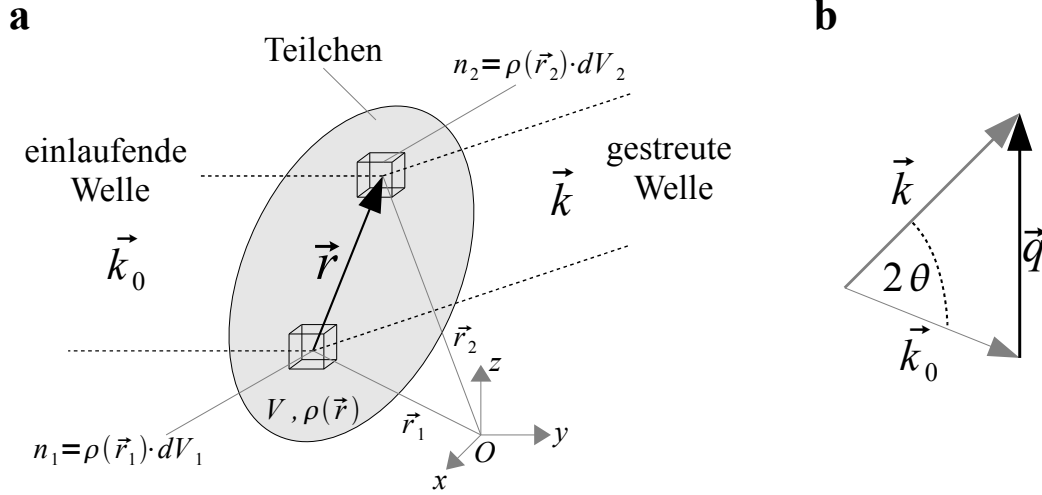


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Streuprozesses an einem Teilchen. (a) Definition der einlaufenden Welle mit Wellenvektor \vec{k}_0 und der gestreuten Welle mit Wellenvektor \vec{k} . (b) Definition des Streuvektors \vec{q} . Der Winkel zwischen den beiden Wellenvektoren \vec{k}_0 und \vec{k} ist der Streuwinkel 2θ .

Röntgenstrahlung in Abhängigkeit des Streuvektors \vec{q} ergibt sich folgender Zusammenhang mit Gleichung (2.3)

$$I(\vec{q}) = A(\vec{q}) \cdot A(\vec{q})^* = I_0(\vec{q}) \int_{V_1} \int_{V_2} \rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2) \cdot \exp(-i\vec{q} \cdot (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)) dV_2 dV_1. \quad (2.4)$$

Gleichung (2.4) entspricht einer Fouriertransformation bei der die relativen Abstände $(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)$ aller möglichen Paare von Punkten \vec{r}_1 und \vec{r}_2 eingehen. Die Berechnung der Streuintensität lässt sich unter bestimmten Randbedingungen vereinfachen.

- Die Struktur des zu untersuchenden Systems ist isotrop, d. h., es gibt keine Vorzugsorientierungen.
- Es gibt keine langreichweitige Ordnung im System, d. h., es gibt keine langreichweitigen Korrelationen zwischen zwei weit entfernten Orten im System.

Die Streuintensität für solche Systeme hängt vom Betrag des Streuvektors q ab und lässt sich durch folgende Gleichung beschreiben [14]

$$I(q) = 4\pi I_0(q) V(\Delta\rho)^2 \int_0^\infty r^2 \cdot \gamma(r) \frac{\sin(qr)}{qr} dr. \quad (2.5)$$

Wobei V das Volumen und r der Betrag des Vektors $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$ sind. Ein Maß für die Intensität ist das mittlere Schwankungsquadrat der Elektronendichte $(\Delta\rho)^2$. Im Folgenden wird die Größe $\Delta\rho$ als Streukontrast bezeichnet. Im Abschnitt 2.2 wird auf diese Größe genauer eingegangen. Die Intensität $I(q)$ ist weiterhin proportional zur Streuintensität eines freien Elektrons $I_0(q)$ im Abstand Probe-Detektor (APD)

$$I_0(q) = I_1 \frac{T}{(APD)^2} = \frac{7.94 \cdot 10^{-26} \text{ cm}^2 (1 + \cos(2\theta))}{(APD)^2} I_1 \approx I_0. \quad (2.6)$$

Hierbei ist I_1 die Intensität des Primärstrahls. Der Polarisationsfaktor im Thomsonfaktor T

kann im Kleinwinkelbereich ($2\theta \leq 6^\circ$) gleich 1 gesetzt werden, dadurch gilt die Näherung $I_0(q) \approx I_0$. Die Funktion $\gamma(r)$ in Gleichung (2.5) bezeichnet die Korrelationsfunktion [14], die die Wahrscheinlichkeit angibt, ausgehend von einem Ort \vec{r}_1 im Abstand r dieselbe Elektronendichte vorzufinden. Die Korrelationsfunktion hat die allgemeinen Eigenschaften $\gamma(0) = 1$ und $\gamma(r) \rightarrow 0$ für große Abstände r . Eine weitere anschauliche Größe ist die Elektronenabstandsverteilungsfunktion

$$p(r) = \gamma(r) \cdot r^2. \quad (2.7)$$

Für homogene Teilchen entspricht $p(r)$ der Anzahl von Abständen innerhalb des Teilchens, d. h., die Anzahl der Linien mit Länge r , welche zwischen zwei beliebigen Volumenelementen dV_1 und dV_2 gebildet werden können. Für inhomogene Teilchen muss zusätzlich die unterschiedliche Elektronendichte der verschiedenen Volumenelemente bei der Interpretation berücksichtigt werden. Es folgt, dass für inhomogene Teilchen $p(r)$ proportional zur Anzahl von Paaren ist (Volumenelementen dV_1 und dV_2 im Abstand r), die eine unterschiedliche Elektronenanzahl $n_1 = \rho(r) \cdot dV_1$ und $n_2 = \rho(r) \cdot dV_2$ aufweisen (siehe Abbildung 2.1).

Aus dem Verlauf von $p(r)$, welcher durch eine Inversfouriertransformation von Gleichung (2.5) bestimmt werden kann, lassen sich qualitative Aussagen über die Nanostruktur der Probe folgern [15, 16].

- Der Verlauf der Kurve $p(r)$ liefert Informationen über die geometrische Form der Objekte.
- Der *Cut-off* Wert von $p(r)$, d. h., der Abstand r bei dem $p(r)$ gleich null ist, definiert den maximalen intrapartikulären Abstand. Im Fall von monodispersen symmetrischen Nanoteilchen entspricht dieser Wert dem größten Teilchendurchmesser.

Die Elektronenabstandsverteilungsfunktion $p(r)$ lässt sich für viele geometrische Formen analytisch berechnen. Glatter und Kratky geben eine detaillierte Übersicht über diese Funktionen [12]. Für alle anderen Fälle ist es möglich, $p(r)$ numerisch anzunähern. Als Beispiel ist in Abbildung 2.2 die Abstandsverteilungsfunktion $p(r)$ für den Fall von kugelförmigen Nanoteilchen dargestellt. Für den Spezialfall von monodispersen Kugeln (schwarze Linie) gibt es einen *Cut-off* Wert, welcher bei 5 nm liegt und dem Durchmesser der Nanoteilchen entspricht.

Als Vergleich ist die Abstandsverteilungsfunktion für ein System von kugelförmigen Teilchen dargestellt, bei dem der Durchmesser der Kugeln einer logarithmischen Normalverteilung genügt (graue Linie). Der Mittelwert der Verteilung beträgt 5 nm und die Polydispersität 20 %. In Abbildung 2.2 sind zusätzlich die entsprechenden Kleinwinkelstreuintensitäten dargestellt.

Die Durchführung der Fouriertransformation Gleichung (2.5) bzw. der Inversfouriertransformation stellt, aufgrund des im Experiment beschränkten Streuvektorbereiches, ein mathematisches Problem dar. Es wird eine im Bereich $0 \leq q \leq \infty$ stetige Funktion benötigt. Um die Transformation dennoch durchführen zu können, gibt es eine Reihe von Extrapolationsmethoden [17, 18].

Eine weitere Möglichkeit Kleinwinkelstreuung auszuwerten ist die Anpassung einer theoretischen Modellstreuakurve an die experimentelle Streukurve. Anstelle der Streuintensitäten wird hierbei der sogenannte differenzielle Streuwirkungsquerschnitt $d\sigma/d\Omega(q)$ verwendet. Der Streuwirkungsquerschnitt einer Probe ist definiert als die Anzahl der gestreuten Photonen pro Sekunde relativ zum einfallenden Photonenfluss und Raumwinkel. Der einfallende Photonenfluss ist die Anzahl der Photonen pro Sekunde und Einheitsfläche. Vorteil des differenziellen Streuwirkungsquerschnitts gegenüber der Streuintensität ist, dass er unabhängig von der Form der Probe sowie deren Transmission ist. Für ein System monodisperser kugelförmiger Nano-

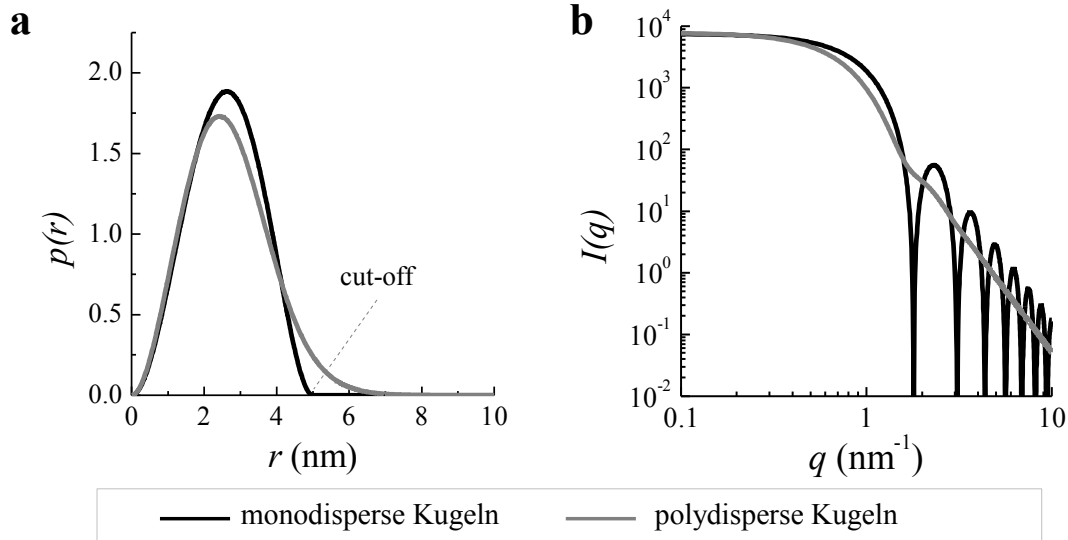


Abbildung 2.2: Vergleich der Elektronenabstandsverteilungsfunktionen (a) und der entsprechenden Streuintensitäten eines monodispersen sowie eines polydispersen (20 %) Teilchensystems. Der mittlere Durchmesser der angenommenen kugelförmigen Teilchen ist für beide Systeme 5 nm.

teilchen lässt sich der differenzielle Streuwirkungsquerschnitt schreiben als [19]

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(q) = N \cdot (\Delta\rho)^2 \cdot V^2 \cdot F(q) \cdot S(q). \quad (2.8)$$

Wobei N die Anzahl der Teilchen, $\Delta\rho$ der Streukontrast, V das Teilchenvolumen, $F(q)$ der Formfaktor und $S(q)$ der Strukturfaktor sind. Der Formfaktor $F(q)$ beschreibt die Struktur der Teilchen (Größe, geometrische Form, Homogenität, etc.). Der Strukturfaktor $S(q)$ beschreibt die eventuell auftretenden Interferenzen der Streuung von verschiedenen Teilchen (Wechselwirkungen zwischen den Teilchen). Der Formfaktor und der Strukturfaktor lassen sich für viele Systeme analytisch herleiten. Jan Skov Pedersen gibt in [19] eine umfangreiche Übersicht der wichtigsten Form- und Strukturfaktoren. Für Probensysteme bei denen es keine bzw. eine geringere Teilchen-Teilchen-Korrelation gibt (verdünntes System; Volumenanteil $< 1\%$) kann der Strukturfaktor vernachlässigt werden ($S(q) = 1$). Gleichung (2.8) lässt sich für diesen Fall unter Berücksichtigung einer Größenverteilung verallgemeinern

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(q) = N \cdot (\Delta\rho)^2 \cdot \int_0^\infty P(R) \cdot V(R)^2 \cdot F(q, R) dR. \quad (2.9)$$

$P(R)$ ist die Größenverteilungsfunktion, die auf eins normiert ist, $V(R)$ ist das Teilchenvolumen mit Radius R und $F(q, R)$ ist der Formfaktor der Objekte. Die Berücksichtigung eines Strukturfaktors für den polydispersen Fall wird von Jan Skov Pedersen ausführlich beschrieben [19].

2.2 Anomale Röntgenkleinwinkelstreuung

Die im vorhergehenden Abschnitt beschriebene Methode SAXS basiert auf der Messung des differentiellen Streuquerschnitts bei einer fest eingestellten Röntgenenergie E , wodurch Energieabhängigkeiten in der Theorie vernachlässigt werden können. Vergleiche der differentiellen

Streuquerschnitte in Abhängigkeit von der Röntgenenergie zeigen, dass sich diese für Energien in der Nähe von Röntgenabsorptionskanten der Elemente unterscheiden. Der Ursprung dieser Änderung des differentiellen Streuquerschnitts $d\sigma/d\Omega(q, E)$ ist die Energieabhängigkeit des Streuvermögens eines Atoms in der Nähe von Absorptionskanten der jeweiligen Atomsorte. Die Durchführung von SAXS-Messungen mit verschiedenen Röntgenenergien im Energiebereich von Absorptionskanten wird als anomale Röntgenkleinwinkelstreuung (*anomalous small-angle X-ray scattering*; ASAXS) bezeichnet. Das Streuvermögen eines Atoms lässt sich durch die atomare Streuamplitude $f(E)$ beschreiben [20]

$$f(E) = f_0 + f'(E) + if''(E). \quad (2.10)$$

Im Kleinwinkelbereich entspricht f_0 der Ordnungszahl Z des jeweiligen Elements. Der energieabhängige Term $f''(E)$ kann mittels eines optischen Theorems aus der Absorption $\mu(E)$ berechnet werden

$$f''(E) = \frac{1}{2r_0} \frac{A_{eff}}{N_A \rho^{mac}} \mu(E). \quad (2.11)$$

N_A ist die Avogadrokonstante, r_0 der Thomsonradius, A_{eff} das effektive Atomgewicht der Probe und ρ^{mac} die makroskopische Dichte. Der zweite energieabhängige Term $f'(E)$ ist mit $f''(E)$ über die Kramers-Kronig-Relation verknüpft [20]

$$f'(E) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\epsilon f''(\epsilon)}{E^2 - \epsilon^2} d\epsilon. \quad (2.12)$$

Die beiden energieabhängigen Terme sind für freie Atome quantenmechanisch berechnet und tabelliert worden [21]. Der differentielle Streuquerschnitt $d\sigma/d\Omega(q, E)$ für ein Zweiphasensystem ist proportional zum Quadrat der Elektronendichtedifferenz $(\Delta\rho(E))^2$ zwischen den beiden Phasen

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(q, E) \propto (\Delta\rho(E))^2 = (\eta_T(E) - \eta_M(E))(\eta_T(E) - \eta_M(E))^*. \quad (2.13)$$

Hierbei sind $\eta_T(E)$ und $\eta_M(E)$ die Elektronendichten der Teilchenphase (T) bzw. der umgebenden Phase (M). Die effektive Elektronendichte einer Phase i kann bei bekannter Phasenzusammensetzung und makroskopischer Dichte berechnet werden

$$\eta_i(E) = \rho_i^{mac} \cdot N_A \cdot \sum_j \frac{f_j(E) \cdot c_j}{M_j}. \quad (2.14)$$

Wobei ρ_i^{mac} die makroskopische Dichte g/cm^3 der Phase i , N_A die Avogadrokonstante, j der Laufindex für die verschiedenen Elemente der Phase (z. B.: O, Si, Cd, Pb, ...), M_j das Molekulargewicht und c_j der Molenbruch der Komponente j sind. Die lineare Korrelation der Elektronendichte mit der atomaren Streuamplitude wird bei ASAXS ausgenutzt. Gleichung (2.14) wird die Grundlage für die in dieser Arbeit entwickelten Auswertemethode für ASAXS-Experimente bilden.

Abbildung 2.3 zeigt den prinzipiellen Verlauf der atomaren Streuamplitude im Röntgenenergiebereich, der durch Gleichung (2.10) beschrieben wird (obere Abbildung). Die beiden dargestellten Kurven entsprechen zwei verschiedenen Atomsorten A und B. Es ist eine deutliche Abnahme des atomaren Streuvermögens für Energien in der Nähe der jeweiligen Röntgenabsorptionskante festzustellen. Des Weiteren wird in Abbildung 2.3 der Einfluss der Energieabhängigkeit von $f(E)$ auf den Streukontrast schematisch dargestellt. Es wird dabei von einem Zweiphasensystem ausgegangen, wobei die Teilchenphase aus Atomen der Sorte B und die Umgebung (Matrix) aus Atomen der Sorte A bestehen. Weiterhin wurde angenommen,

Prinzipieller Verlauf der atomaren Streuamplitude als Funktion der Energie

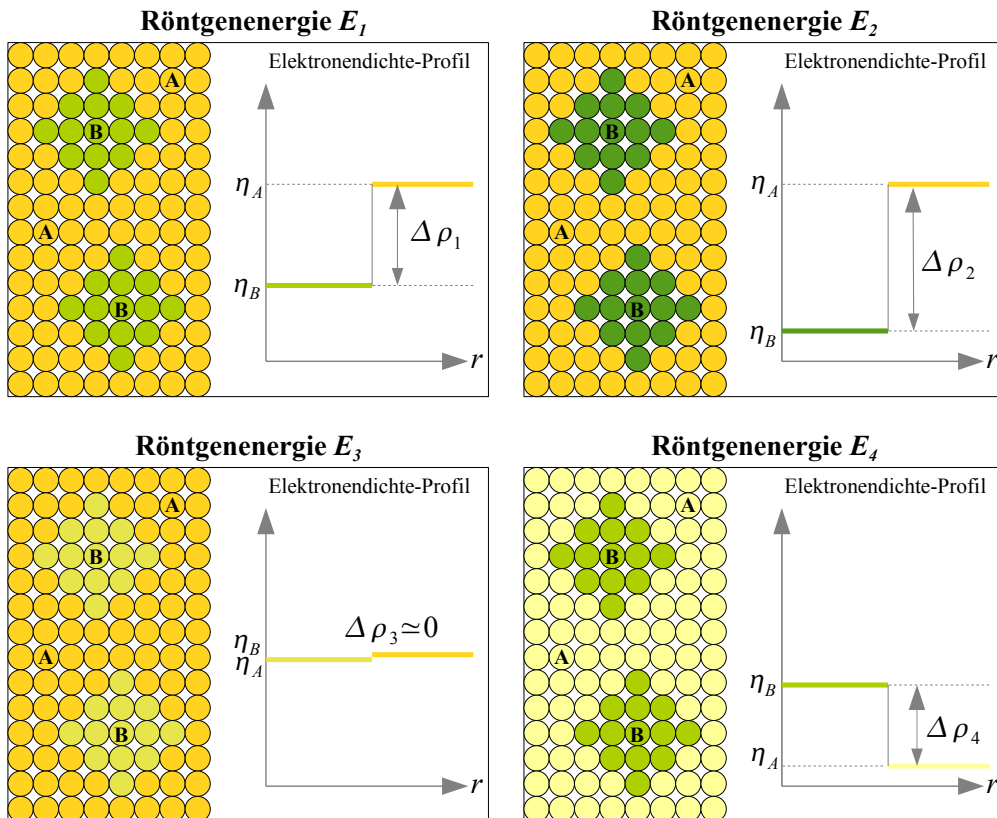
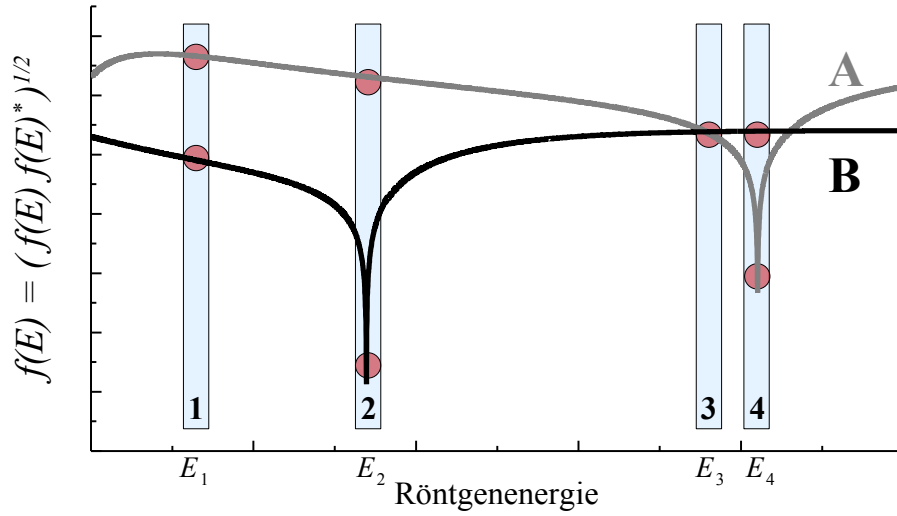


Abbildung 2.3: Illustration des prinzipiellen Verlaufes der atomaren Streuamplitude für zwei Atomsorten A und B (obere Abbildung). Die vier unteren Abbildungen verdeutlichen die Energieabhängigkeit des Elektronendichteprofil für ein Zwei-phasensystem, wobei die Teilchenphase aus Atomen der Sorte B und die Umgebung aus Atomen der Sorte A besteht. Aus der Energieabhängigkeit des Streukontrastes können Informationen über die Anordnung der Atomsorten abgeleitet werden ($\Delta\rho_3 < \Delta\rho_1 \cong \Delta\rho_4 < \Delta\rho_2$).

dass die Matrixphase eine größer oder ähnliche makroskopische Dichte wie die Teilchenphase aufweist. Es können vier potenzielle Fälle betrachtet werden:

Fall 1: Energie im Experiment weit entfernt von der Energie der Röntgenabsorptionskanten ($f'_A(E) \approx f''_A(E) \approx f'_B(E) \approx f''_B(E) \approx 0$)

In diesem Fall hat die Matrix eine größere effektive Elektronendichte η_A als die Nanoteilchen η_B . Gemäß Gleichung (2.13) ergibt sich ein endlicher Streukontrast $\Delta\rho_1$ für die Nanoteilchen, d. h., die Nanoteilchen sind für die Kleinwinkelstreuung „sichtbar“ und werden einen Beitrag zum differentiellen Streuquerschnitt liefern.

Fall 2: Energie im Experiment entspricht der Energie der Röntgenabsorptionskante der Atomsorte B ($f'_A(E) \approx f''_A(E) \approx 0$; $f'_B(E) \neq 0$; $f''_B(E) \neq 0$)

In diesem Fall hat die Matrix in etwa die gleiche effektive Elektronendichte η_A wie im ersten Fall. Die effektive Elektronendichte der Nanoteilchen η_B ist hingegen reduziert. Der resultierende Streukontrast $\Delta\rho_2$ ist demzufolge größer im Vergleich zum Fall 1, d. h., der Streubeitrag zum differentiellen Streuquerschnitt wird größer sein. Die Nanoteilchen sind in diesem Fall besser und deutlicher in der Kleinwinkelstreuung zu sehen.

Fall 3: Energie im Experiment bei der die atomaren Streuamplituden der beiden Atomsorten A und B gleich sind ($f_A(E) \approx f_B(E)$)

In diesem Fall kann es sein, dass die Matrix und die Teilchen dieselbe bzw. eine sehr ähnliche effektive Elektronendichte haben ($\eta_A \approx \eta_B$). Für den Spezialfall, $\eta_A = \eta_B$, beträgt der Streukontrast exakt null. Folglich wird es keinen Betrag zum differentiellen Streuquerschnitt geben, d. h., die Nanoteilchen sind unsichtbar für die Kleinwinkelstreuung.

Fall 4: Energie im Experiment entspricht der Energie der Röntgenabsorptionskante der Atomsorte A ($f'_A(E) \neq 0$; $f''_A(E) \neq 0$; $f'_B(E) \approx f''_B(E) \approx 0$)

In diesem Fall hat die Matrix die geringere effektive Elektronendichte im Vergleich zum Teilchen ($\eta_A < \eta_B$). Gemäß Gleichung (2.13) resultiert ein endlicher Streukontrast $\Delta\rho_4$ und somit ein Beitrag zum differentiellen Streuquerschnitt.

Für den Streukontrast der vier vorgestellten Fälle gilt folgende Beziehung $\Delta\rho_3 < \Delta\rho_1 \cong \Delta\rho_4 < \Delta\rho_2$. Durch eine geeignete Wahl der Röntgenenergie im Experiment können Strukturen im Nanometerbereich für die Kleinwinkelstreuung sichtbar bzw. unsichtbar gemacht werden. Diese Option ermöglicht es, auf die Elementverteilung innerhalb einer Probe zu schlussfolgern. Es gibt eine Vielzahl von Veröffentlichungen bei denen der anomale Streueffekt ausgenutzt worden ist, um ein Strukturmodell zu bestätigen oder abzuleiten [22–26]. Die untersuchten Probensysteme umfassen nahezu das gesamte Spektrum von Materialien (Katalysatormaterialien, biologische Systeme, Flüssigkeiten, Feststoffe, Legierungen, etc.).

2.3 Methoden der ASAXS-Auswertung

Seit den 80'er Jahren, den Anfängen von ASAXS, sind verschiedene Auswertemethoden entwickelt worden um detaillierte Informationen über die Nanostruktur aus einem ASAXS-Experiment zu extrahieren. Im Prinzip gibt es drei Ansätze für die Dateninterpretation.

Zwei Ansätze basieren auf den sogenannten partiellen Strukturfaktoren bzw. -funktionen (PSF), welche für die Dateninterpretation für Großwinkelstreuung (*wide angle X-ray scattering*; WAXS) entwickelt worden sind [27]. Hierbei gibt es mehrere Formalismen.

Ein Formalismus ist der von Faber und Ziman um 1965 entwickelte, der bereits 1957 von Fournet [28] vorgeschlagen worden war. Eine detaillierte Beschreibung des sogenannten Faber-Ziman-Strukturfaktors (FZ-PSF) wird in [29, 30] gegeben. Der FZ-PSF $S_{\alpha\beta}^{FZ}(q)$ ist eine Funktion die nur von der Verteilung von α Atomen um β Atomen abhängt. Der FZ-PSF ist durch Fouriertransformation der Atompaar-Korrelationsfunktion $g_{\alpha\beta}(r)$ gegeben, welche die Wahrscheinlichkeit angibt ein α Atom im Abstand r von einem β Atom zu finden [28]. Lyon *et al.* verwendeten diesen Formalismus für die Auswertung von ASAXS an einer Al-Zn bzw. Al-Zn-Ag Legierung. Für das ternäre System konnte mithilfe der experimentell bestimmten FZ-PSF's aus den ASAXS-Untersuchungen gezeigt werden, dass das System durch ein Zweiphasenmodell beschreibbar ist [31]. Regan *et al.* benutzten die FZ-PSF's für die Charakterisierung von gesputterten amorphen $\text{Fe}_x\text{Ge}_{1-x}$ und $\text{Mo}_x\text{Ge}_{1-x}$ Dünnschichtsystemen [32]. Mit Hilfe der FZ-PSF's konnte gezeigt und bestätigt werden, dass die Metallatome (Fe, Mo) die Quelle für die vorherrschenden Inhomogenitäten sind. Der FZ-PSF für die Ge-Atome zeigte, dass diese homogen über die ganze Probe verteilt sind. Lyon und Simon erweiterten die FZ-PSF's Auswertemethode für ASAXS auf ternäre System, bei denen an mehreren Röntgenabsorptionskanten ASAXS durchgeführt werden kann [33]. Hierbei untersuchten Sie eine Cu-Ni-Fe Legierung und berechneten die FZ-PSF's aus den ASAXS-Experimenten, die an der Fe-K und der Ni-K Röntgenabsorptionskante durchgeführt worden waren. Es konnte gezeigt werden, dass dieses System nicht durch ein Zweiphasenmodell beschrieben werden kann.

Ein weiterer verwendeter Formalismus, insbesondere für binäre Legierungen, ist der von Bhatia und Thornton um 1970 entwickelte. Eine detaillierte Herleitung der partiellen Strukturfaktoren (BT-PSF) in dieser Notation wird in [34] gegeben. Bhatia und Thornton konnten zeigen, dass für ein binäres System die Streufunktionen in drei partielle Strukturfaktoren zerlegt werden können. Die drei BT-PSF's bezeichnet mit $S_{NN}^{BT}(q)$, $S_{NC}^{BT}(q)$ und $S_{CC}^{BT}(q)$ können durch Fouriertransformation der lokalen Teilchenanzahldichte- und Konzentrationsfluktuationen des Probensystems abgeleitet werden. Hierbei beschreibt $S_{NN}^{BT}(q)$ reine Teilchenanzahldichtefluktuationen, $S_{CC}^{BT}(q)$ beschreibt reine Konzentrationsfluktuationen innerhalb der Probe. Der dritte Faktor $S_{NC}^{BT}(q)$ ist ein Maß für die Korrelation zwischen Teilchenanzahldichte- und Konzentrationsfluktuationen der Probe. Haubold adaptierte den Bhatia-Thornton Formalismus, der für WAXS eingeführt worden war, für die Auswertung von ASAXS [35]. Hierbei ist es möglich, die drei BT-PSF's aus einem ASAXS-Experiment, das an mindestens drei verschiedenen Energien in der Nähe einer Röntgenabsorptionskante durchgeführt worden ist, zu berechnen. Haubold demonstrierte dies am Beispiel eines Platin-Elektrokatalysators, der auf einem Kohlenstoffträgermaterial aufgebracht war [36, 37]. Durch Berechnung der BT-PSF's konnte das schwache Streusignal der Platin-Nanoteilchen von dem stärkeren Streusignal des Trägermaterials separiert werden. Dies ermöglichte es, die Nanoteilchen auch während der Oxidation und Reduktion von Sauerstoff zu untersuchen.

An dieser Stelle sei erwähnt, dass es weitere Definitionen für partielle Strukturfaktoren gibt, beispielsweise von Ashcroft und Langreth [38]. Cusack [39] konnte 1987 zeigen, dass die partiellen Strukturfaktoren von Ashcroft und Langreth in die FZ-PSF's umdefiniert werden können und umgekehrt.

Der dritte Ansatz einer ASAXS-Auswertung wurde von Stuhrmann und Feigin eingeführt [17, 40]. Hierbei wird der in Gleichung (2.13) eingeführte Streukontrast $\Delta\rho(E)$ in zwei Terme zerlegt

$$\Delta\rho(E) = \Delta\rho_0 + (f'(E) + if''(E))\Delta\rho_R. \quad (2.15)$$

Der energieunabhängige Term $\Delta\rho_0$ beschreibt die effektive Elektronendichte für Energien fern

der Röntgenabsorptionskanten, d. h., $f'(E)$ und $f''(E)$ sind als nahezu gleich null anzunehmen. Der zweite Term in Gleichung (2.15) beschreibt die Änderung des Streukontrastes im Falle einer Annäherung der Röntgenenergie an die Röntgenabsorptionskante der resonant streuenden Atomsorte. Mit diesem Ansatz lässt sich der differentielle Streuwirkungsquerschnitt in drei energieunabhängige Anteile zerlegen

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(q, E) = \frac{d\sigma_0}{d\Omega}(q) + 2f'(E) \frac{d\sigma_{0R}}{d\Omega}(q) + \{f'(E)^2 + f''(E)^2\} \frac{d\sigma_R}{d\Omega}. \quad (2.16)$$

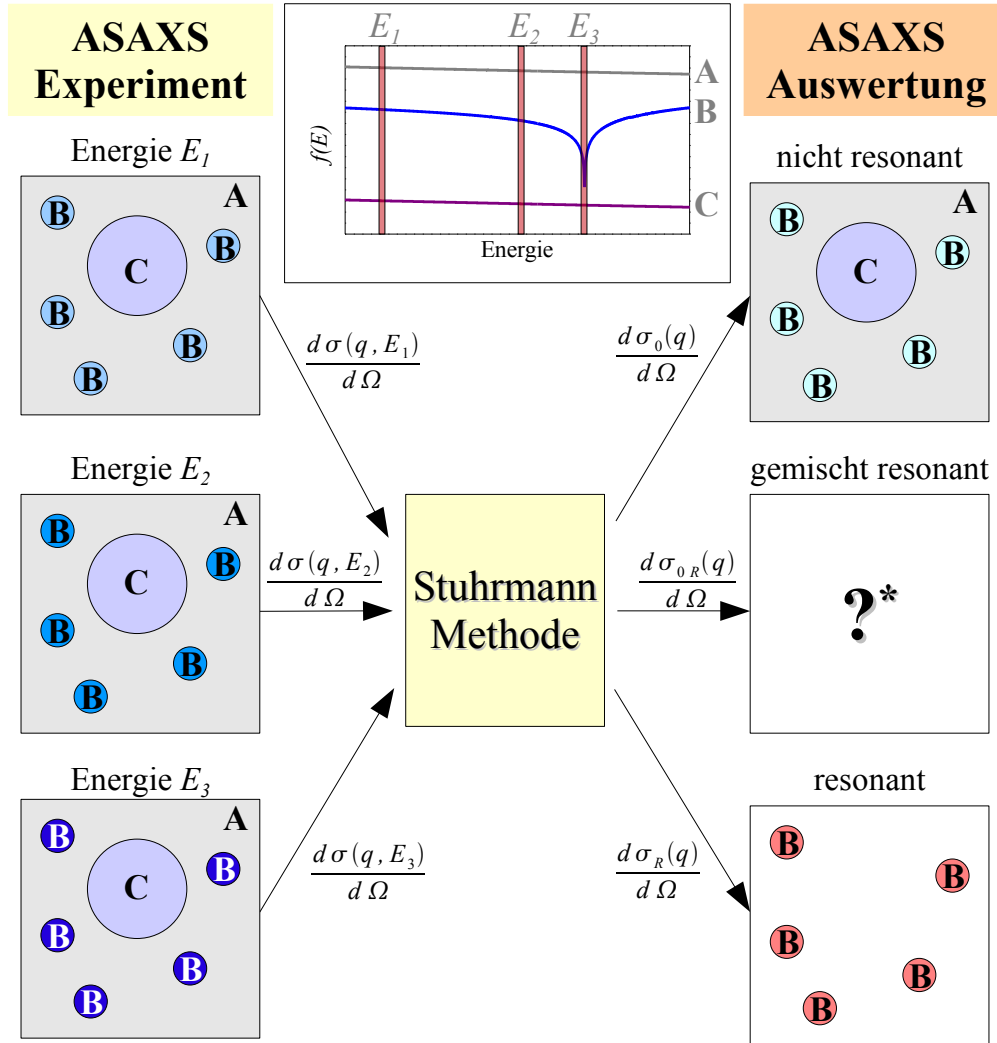


Abbildung 2.4: Prinzip der Stuhrmann Methode zur Auswertung von ASAXS. Das Modellsystem besteht aus drei verschiedenen Elementen (A, B und C), wobei ASAXS an der Röntgenabsorptionskante des Elementes B durchgeführt wird (linke Seite). Die äquivalenten Streusysteme für den nicht resonanten und resonanten Streubeitrag sind auf der rechten Seite dargestellt. (*) Der gemischt resonante Beitrag enthält ebenfalls quantitative Informationen über das System, die bis zum gegenwärtigen Zeitpunkt analytisch nicht zugänglich sind.

Der erste Term $\frac{d\sigma_0}{d\Omega}(q)$ ist der nicht resonante Streubeitrag, welcher der Kleinwinkelstreuung für Röntgenenergien fern aller Röntgenabsorptionskanten entspricht [17]. Der dritte Term $\frac{d\sigma_R}{d\Omega}(q)$ ist der resonante Streubeitrag, welcher der Kleinwinkelstreuung eines Systems ent-

spricht, bei dem alle nicht resonanten Atome entfernt worden sind. Dieser Term enthält die Information der räumlichen Verteilung der resonant streuenden Atomsorte, die im Allgemeinen aus einem ASAXS-Experiment bestimmt werden soll. Der zweite Term $\frac{d\sigma_{0R}}{d\Omega}(q)$ in Gleichung (2.16) ist der gemischt resonante Streubeitrag, welcher die Korrelationen zwischen den resonanten und nicht resonanten Atomen widerspiegelt. Abbildung 2.4 illustriert das Stuhrmann Konzept für ein Modellsystem bestehend aus drei verschiedenen Elementen A, B und C. Die äquivalenten Streusysteme für den nicht resonanten und den resonanten Streubeitrag für ein ASAXS-Experiment an der Röntgenabsorptionskante des Elementes B sind schematisch dargestellt (rechte Spalte).

Veröffentlichungen von Goerigk *et al.* [41] und Dingenouts *et al.* [42] veranschaulichen den Vorteil von ASAXS im Vergleich zu einem einzelnen SAXS-Experiment, bei der Untersuchung von Polyelektrolyten. Mit der Stuhrmann-Methode konnte die Verteilung der Gegenionen, welche die Eigenschaften der Polyelektrolyte mitbestimmen, separiert und analysiert werden.

Die Berechnung der partiellen Strukturfaktoren (FZ-PSF oder BT-PSF) bzw. der resonanten Streukurve (Stuhrmann-Methode) basieren auf der Annahme, dass die Röntgenenergie nur in der Nähe einer Röntgenabsorptionskante variiert wird, sodass die atomaren Streuamplituden aller nicht resonanten Elemente als energieunabhängig zu betrachten sind. Diese Randbedingung ist für viele komplexere Systeme nicht oder nur bedingt erfüllbar. Besteht das komplexe System aus mehreren schwereren Elementen, nahezu gleicher Ordnungszahl (z.B.: Er/Yb oder Fe/Ni), variieren die anomalen Korrekturfaktoren $f'(E)$ und $f''(E)$ mehrere Elemente im Energiebereich einer Röntgenabsorptionskante. Demzufolge kann in solchen Fällen nicht von einem resonanten Element ausgegangen werden, wie es für die drei vorgestellten Auswertemethoden verlangt wird. Vielmehr wird eine Variation des Streukontrastes mit der Energie von mehreren Elementen simultan verursacht, wobei jedes Element unterschiedlich stark dazu beiträgt.

Ein theoretischer Ansatz die partiellen Strukturfaktoren unter Berücksichtigung der tatsächlichen vorliegenden atomaren Streuamplituden zu berechnen wird von Tatchev gegeben [43, 44]. Der Beweis der Anwendbarkeit dieser Theorie steht zum gegenwärtigen Zeitpunkt noch aus.

In der vorliegenden Arbeit wurde deshalb eine weitere ASAXS-Auswertemethode entwickelt, mit der komplexere Probensysteme analysiert werden können.

3 Nanoteilchen in anorganischen Gläsern/Glaskeramiken

Als Probensystem für die Entwicklung einer neuen SAXS-Auswertemethode wurde ein Glas-System gewählt. Glas stellt ein ideales Lösungsmittel (Container) für funktionale Nanopartikel dar. Des Weiteren liegen die Nanopartikel in der Regel dispergiert und homogen verteilt im Glas vor im Gegensatz zu vorwiegend agglomerierten Nanopartikeln in Flüssigkeiten. Ein weiterer Vorteil von Glas als Lösungsmittel ist, dass Wachstumsprozesse auf überschaubaren Zeitskalen ablaufen (von Sekunden bis hin zu mehreren Tagen), wodurch die zeitliche Entwicklung der Nanostruktur mittels Kleinwinkelstreuung studiert werden kann.

In diesem Kapitel werden zunächst grundlegende Erkenntnisse über Glas und Glaskeramiken dargestellt. Wobei sowohl historische als auch modernere Strukturtheorien vorgestellt werden. Weiterhin wird auf Nukleation, Wachstum und Kristallisation von Nanopartikeln in Gläsern bzw. Glaskeramiken eingegangen. Im Anschluss wird eine Spezialklasse von Glaskeramiken, die Oxyfluorid-Glaskeramiken, detaillierter betrachtet. In diesem Zusammenhang wird auf die nichtlineare optische Eigenschaft der Frequenzerhöhung (*frequency upconversion*) bzw. Frequenzerniedrigung (*frequency downconversion*) eingegangen, die für potenzielle Anwendungen solcher Glaskeramiken von Interesse sind.

3.1 Glas/Glaskeramik

3.1.1 Der Glaszustand

Eine Definition von Glas wird von Gutzow und Schmelzer wie folgt gegeben [45]: „*Any thermodynamically unstable (amorphous or crystalline) solid can be denoted as a glass when a state of order or disorder is frozen-in in it corresponding to an equilibrium state which is possible for higher temperatures ...*“. Demnach können Gläser als unterkühlte Schmelzen aufgefasst werden. Im Folgenden werden die grundlegenden Konzepte für die Beschreibung der Glasstruktur vorgestellt.

Die erste empirische Regel für eine Glasbildung wurde 1926 von Goldschmidt aus kristall-chemischen Arbeiten abgeleitet [46]. Eine Verbindung kann nach der Schmelze nur dann in den Glaszustand übergehen, wenn die Ungleichung für das Radienverhältnis von Kation r_K zu Anion r_A erfüllt ist

$$0.2 < \frac{r_K}{r_A} < 0.4. \quad (3.1)$$

Dies ist beispielsweise für die Oxide der Zusammensetzung A_2O_3 (z.B. B_2O_3), AO_2 (z.B. SiO_2 , GeO_2) oder A_2O_5 (z.B. P_2O_5) erfüllt. Mit dieser Regel müsste BeO einen glasartigen Zustand bilden können, da das Radienverhältnis dem vom SiO_2 mit 0.28 sehr nahe kommt. Bis zum gegenwärtigen Zeitpunkt konnte BeO nicht als Glas hergestellt werden. Demzufolge ist die Ungleichung (3.1) ein notwendiges Kriterium für die Glasbildung jedoch kein hinreichendes. Goldschmidts Regel (3.1) ist gleichbedeutend mit der Aussage, dass die Anionen (O, F, ...) in der Lage sein müssen sich in einer Tetraederanordnung um ein Kation (Si, Ge, Be, Al, ...) anzuordnen.

Der nächste Schritt in der Beschreibung der Glasstruktur stellt die Netzwerkhypothese (*continuous random network*; CRN) dar, welche 1932 von W. H. Zachariasen [47] aufgestellt

und 1933 von B. E. Warren [48] durch röntgenographische Untersuchungen bestätigt wurde. Zachariasen formulierte Kriterien für die Bildung von Oxidgläsern:

1. Das Anion (O) ist mit maximal zwei Atomen A verbunden.
2. Die Anzahl der Anionen, die das Atom A umgeben, muss klein sein.
3. Die gebildeten Sauerstoff-Polyeder teilen die Ecken miteinander und nicht die Kanten und Flächen.
4. Mindestens drei Ecken der Sauerstoff-Polyeder müssen geteilt werden.

Es existieren experimentell gewonnene Erkenntnisse, dass das Kriterium 1 nur von Polyedern der Koordinationszahl (KZ) 3 (Plandreieck) oder 4 (Tetraeder) erfüllt werden kann [47]. Ein Beispiel für KZ 3 bildet das B_2O_3 -Glas. SiO_2 -Gläser haben eine KZ von 4, d.h., $[SiO_4]$ -Tetraeder bilden das Grundgerüst. Implizit beinhalten die Zachariasen Kriterien die Aussage, dass die Energie des amorphen Zustandes näherungsweise gleich der Energie des zugehörigen kristallinen Zustandes ist. Abbildung 3.1 illustriert die Verknüpfungsmöglichkeiten von $[SiO_4]$ -Tetraeder in der kristallinen und amorphen Phase.

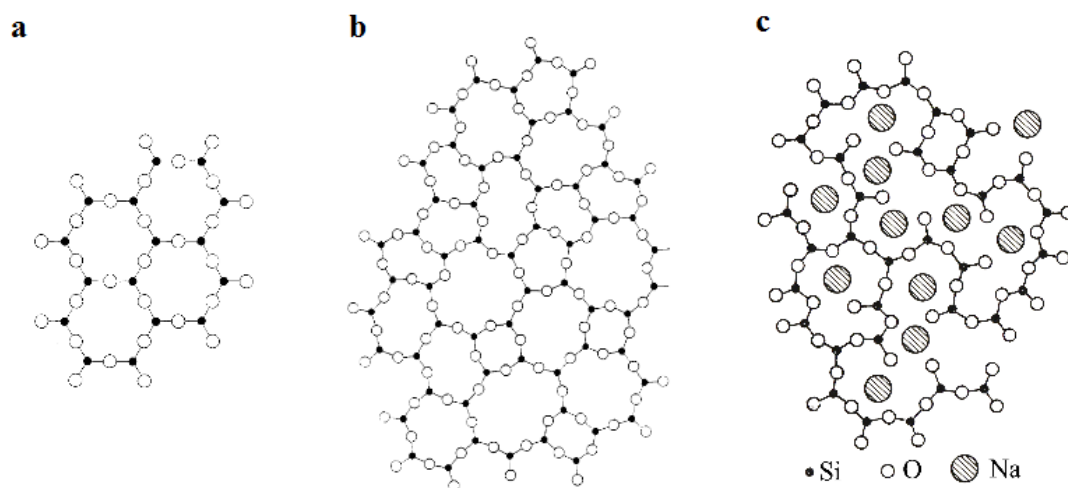


Abbildung 3.1: $[SiO_4]$ -Tetraeder Verknüpfung in der kristallinen Phase (a) und der amorphen Glasphase (b). Die Diagramme sind aus Zachariasens Originalarbeit: „The atomic arrangement in glass“ [47]. (c) Einbau von Natriumoxid Na_2O durch Sauerstoffbrückensprengung nach Zachariasen und Warren.

Große Kationen (Na^+ , Ca^{2+} , ...) werden in das Grundnetzwerk eingebaut, indem es zu Sauerstoffbrückensprengung kommt. Dabei wird das Anion, welches mit dem Kation eingeführt wurde, die freie Ecke eines der beiden getrennten Polyeder einnehmen und es entsteht ein vergrößerter Hohlraum im Netzwerk, in dem das Kation Platz findet. Es wird davon ausgegangen, dass sich die großen Kationen zufällig und homogen verteilt in das Netzwerk einbauen. Abbildung 3.1 zeigt die Anordnung der Atome in einem Natriumsilicatglas nach den Zachariasen Kriterien.

Es ist bemerkenswert, dass die Zachariasen Kriterien, mehr als 70 Jahre nach ihrer Einführung, noch immer Ausgangspunkt der meisten neueren Theorien bilden. Cooper hat dieses 1982 eindrucksvoll in einer Veröffentlichung formuliert [49]: „Zachariasen - the melody lingers on“.

Ein weiteres Modell ist das Feldstärkemodell nach Dietzel [50], welches eine Weiterentwicklung der Ideen von Goldschmidt darstellt. Hierfür führte er den Begriff der Feldstärke F ein, welche die Kraftwirkung ausgehend von einem Ion auf ein zweites Ion beschreibt. Er konnte zeigen, dass die beim Glasaufbau beteiligten Ionen sich in die drei von Zachariasen eingeführten Gruppen Netzbildner, Netzbänderer und Zwischenoxide einordnen lassen.

Parallel zur Entwicklung der CNR entwickelte Lebedev die Kristallithypothese für die Glasstruktur [45]. Nach Lebedev kann die Struktur der Gläser als eine Anhäufung von mikrokristallinen Gebilden angesehen werden. Der Ordnungszustand ist im Zentrum der Kristallite am größten und nimmt zur Peripherie hin stark ab. Diese amorphen Zwischenphasen, welche alle Kristallite umgibt, verbinden diese untereinander.

Im Gegensatz zu der CRN-Theorie gibt es weitere Vorstellungen für die Beschreibung der Glasstruktur, welche von einem Netzwerk dicht gepackter Kugeln ausgehen (*random-close-packed network*; RCP network). Die RCP-Theorien basieren auf der Annahme, dass die interatomaren Potenziale sphärische Symmetrie aufweisen, wodurch die Atome als Kugeln mit einer bestimmten Härte interpretiert werden können. Ein Beispiel ist das Harte-Kugel-Glas von Zallen [45]. Eine dominierende Eigenschaft der RCP-Theorien ist das Bestreben die Anzahl der nächsten Nachbaratome (Koordinationszahl) zu maximieren. Die Glasstruktur entsteht einerseits durch zufällige Anordnung unterschiedlicher Polyeder und andererseits durch eine ungenügende Packungsdichte der ungeordneten Polyeder. Eine detaillierte Beschreibung der verschiedenen RCP-Theorien wird von Bernal [51–53], Stewart [54] und Zallen [53] gegeben.

Mehrkomponentige Gläser lassen sich im Allgemeinen nicht oder nur unzureichend mit den beiden Vorstellungen CRN und RCP beschreiben. Der Grund hierfür ist die deutlich komplexere Glasstruktur. Vielmehr ist es nötig, die Strukturmodelle durch numerische Modellierungen und experimentelle Erkenntnisse zu erweitern. In den folgenden Kapiteln wird insbesondere auf den letzteren Punkt eingegangen.

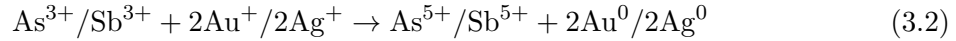
3.1.2 Methoden der Dotierung von Gläsern mit Metallionen

Neueste Fortschritte hinsichtlich der Anwendung von Gläsern als nanophotonische Bauelemente (z. B. optische Verstärker, Faserlaser, ...) basieren auf der gezielten Modifikation der Glasstruktur [55–57]. In diesem Kontext ist die Erzeugung und Einbettung von Nanopartikeln sowie deren übergeordnete Strukturierung von Bedeutung. Auf diesem Gebiet wurde in den letzten Jahrzehnten intensiv geforscht. Die für das Wachstum von Nanopartikeln in Gläsern benötigten Ionen können durch verschiedene Methoden in die Glasstruktur implementiert werden. Erste Gläser bei denen bereits metallische Nanopartikel eingebaut worden waren, stellen Gold-Rubin Gläser dar [58].

Die Herstellung von dotierten Gläsern kann durch Vermischen von Metallsalzen (AgNO_3 , AuCl_3 , ...) oder Metalloxiden bzw. -fluoriden (GeO , CdF , PbF_2 , ...) mit den Glasausgangsstoffen (Siliciumdioxid, Alkali- und Erdalkalikarbonate, ...) erfolgen. Das fein gemörserte Stoffgemisch wird für mehrere Stunden oberhalb der Glasschmelztemperatur ($> 1000^\circ\text{C}$) erhitzt, um gasförmige Bestandteile zu entfernen sowie eine homogene Verteilung aller Komponenten in der Schmelze zu gewährleisten. Die Schmelze muss im nächsten Schritt der Glasherstellung sehr schnell abgeschreckt werden, um eine mögliche Kristallisation zu unterbinden. Diese kann bei zu langsamem Abkühlen einsetzen, da man sich im Phasendiagramm durch Bereiche bewegt, in denen es zur Kristallisation kommen kann.

Im „Normalfall“ sollten die eingebrachten Metallionen (Au^+ , ...) homogen verteilt in das Glasnetzwerk integriert sein. Die Erzeugung von Nanoteilchen kann durch verschiedene Nachbearbeitungsprozesse des Glases initiiert werden. In den meisten Fällen ist es nötig, die Metallionen, welche in höheren Oxidationsstufen (+I, +II, ...) vorliegen, zu elementarem Metall der Oxidationsstufe 0 zu reduzieren [59]. Dies kann durch zusätzliche Reduktionsmittel im Glas

erreicht werden. In diesem Zusammenhang wird zwischen thermischen und fotoempfindlichen Sensibilisatoren unterschieden. Als thermische Sensibilisatoren gelten Zinn und Antimon [60]. Bei Temperaturen oberhalb der Glasschmelztemperatur liegen die Metalle und die thermischen Reduktionsmittel als gelöste Ionen in der Schmelze vor. Bei Temperaturen im Bereich der Glasübergangstemperatur (*glass transition temperatur*; T_g) werden die Metallionen zu neutralen Atomen reduziert, welches beispielsweise für Au und Ag durch folgende Redoxgleichung beschrieben werden kann:



Als Fotosensibilisator gilt beispielsweise das Cerium [61], welches in der Oxidationsstufe +III ins Glas eingebracht wird. Die Ce^{3+} -Ionen absorbieren im Wellenlängenbereich um 300 nm und die Bestrahlung mit Ultra-Violett-Licht (UV) führt zu einer Oxidation von Ce^{3+} zu Ce^{4+} . Das freigesetzte Elektron führt schließlich zur Reduktion eines Metallions zu einem neutralen Metall. Für Au und Ag beispielsweise kann der Prozess durch folgende Redoxgleichung beschrieben werden:



Alternative Methoden zur Erzeugung von Nukleationszentren wurden in den letzten Jahren entwickelt. Hierfür werden die benötigten ungebundene Elektronen durch Aktivierungsprozesse mit Röntgen- [62, 63] oder Gammastrahlung [64] oder durch Beschuss mit beschleunigten Elektronen [65] oder Ionen [66] erzeugt. Anschließendes Tempern führt zu einem Wachstum der Partikel. Die maximal erreichbare Dotierungskonzentration hängt stark von der Zusammensetzung des Glases und den Metallen ab, welche die Nanopartikel bilden. Durch das beschriebene Schmelzverfahren ist es möglich, das Glas mit ca. 0.1 mol% bzw. 0.01 mol% Silber bzw. Gold zu dotieren. Für komplexere Metallpartikel (bestehend aus mehreren Atomsorten), wie das in dieser Arbeit untersuchte, können Konzentration von mehr als 10 mol% erreicht werden. Diese hohen Konzentrationen sind nötig, um nichtlineare optische Eigenschaften zu erhalten. In der Regel spielt hier die dritte Ordnung der nichtlinearen optischen Suszeptibilität eine wichtige Rolle, die jedoch nur bei hohen Partikelkonzentration beobachtet werden kann [67].

Eine weitere Methode, hohe Teilchenkonzentrationen im Glas zu erzeugen, ist das Ionenaustauschverfahren [65]. Dabei wird beispielsweise ein Na^+ -Ionen-haltiges Glas in eine Schmelze des zu dotierenden Edelmetallsalzes getaucht. Bei Temperaturen von etwa 400°C diffundieren die Metallionen ins Glas und verdrängen die Na^+ -Ionen. Ein anschließender Temperprozess führt zur Bildung und zum Wachstum von Nanoteilchen. Charakteristisch für diese Methode ist, dass das resultierende Glas einen Teilchendichte- sowie Größengradient für die Nanoteilchen aufweist.

Ein weiteres Verfahren um hohe Teilchenkonzentrationen im Glas zu erreichen, ist das Ioneneinimplantationsverfahren [66, 68, 69]. Dabei werden Ionen mit hoher kinetischer Energie ($\approx \text{MeV}$) auf das zu dotierende Grundglas geleitet. Vorteil dieser Methode ist, dass Teilchenkonzentrationen von 5 mol% erreicht werden können. Die erzeugten Nanoteilchen, durch nachträgliches Tempern, sind nicht homogen über die gesamte Probe verteilt, sondern bilden eine Zwischenschicht im Glas. Die Tiefe und Größe dieser Schicht kann durch die verwendete kinetische Energie der Ionen eingestellt werden [70].

3.1.3 Kristallisation in Gläsern/Glaskeramiken

Die Herstellung eines Glases bewegt sich zwischen zwei Grenzfällen. Einerseits dem fehlerfreien amorphen Glas und andererseits dem fehlerhaften Glas. Eine der wichtigsten Störerscheinungen, im Fall des fehlerhaften Glases, stellt die Kristallisation dar, welche in der Vergangenheit unerwünscht war. Abbildung 3.2 illustriert den Übergang einer Schmelze in den kristallinen Zustand. Der Abkühlprozess einer Schmelze durchläuft einen Temperaturbereich, in dem ein eingebrachter Kristall weiter wachsen kann, jedoch die Keimbildung stark unterdrückt ist. Dieser Bereich wird als Ostwald-Miers-Bereich bezeichnet [71]. Die obere Temperaturgrenze wird durch die Sättigungskurve definiert. Die untere Temperaturgrenze dieses Bereiches wird durch die Übersättigungskurve definiert, welche nicht exakt festgelegt werden kann. Bei Temperaturen unterhalb der Übersättigungskurve setzt die Keimbildung ein und Kristalle entstehen. In jüngster Vergangenheit hat man gelernt, die Kristallisation gezielt zu steuern und technisch zu nutzen. Die dabei entstehenden Werkstoffe werden als Glaskeramik bzw. Vitrokeramik bezeichnet. Eine weitverbreitete Glaskeramik stellt die von der Firma Schott AG in Mainz um 1971 entwickelte Glaskeramik für Kochfelder dar (CERAN).

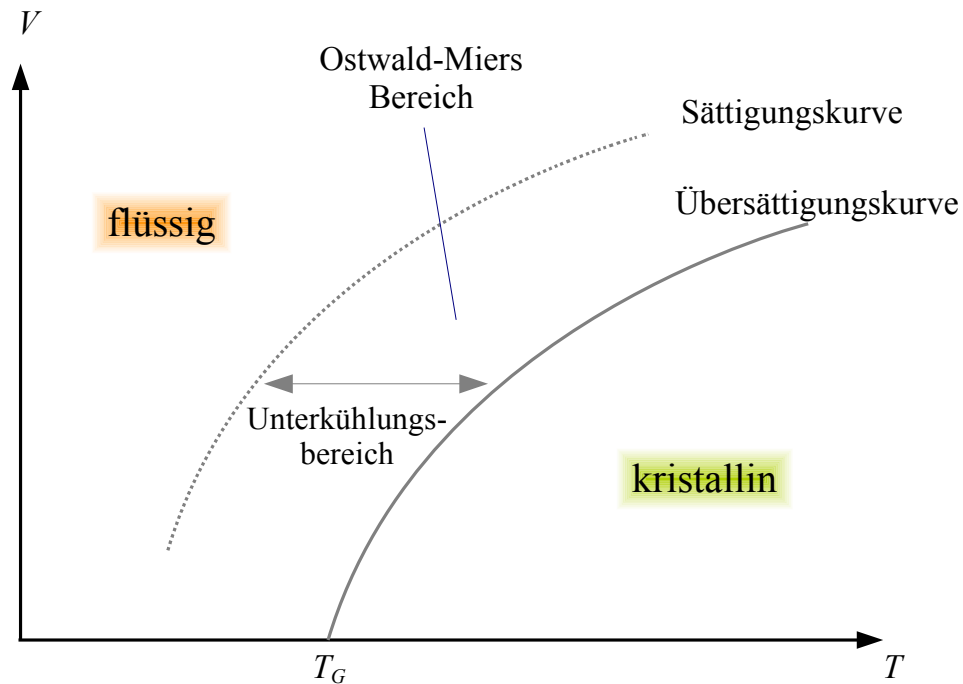


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des Übergangs einer Schmelze in den kristallinen Zustand.

Die homogene Nukleation (Keimbildung) kann durch die klassische Nukleationstheorie von Gibbs beschrieben werden [45]. Der Keimbildungsprozess wird ablaufen, wenn dadurch die freie Enthalpie des Systems verringert wird. Die freie Enthalpie ΔG eines Systems setzt sich aus zwei Anteilen zusammen, dem Volumenanteil ΔG_V und dem Oberflächenanteil ΔG_O

$$\Delta G = -\Delta G_V + \Delta G_O. \quad (3.5)$$

Der Volumenanteil beschreibt die Energie, die durch die Keimbildung frei wird. Bei Annahme

eines kugelförmigen Keims ist ΔG_V proportional zur dritten Potenz des Keimradius R

$$\Delta G_V = \kappa(T) \cdot R^3. \quad (3.6)$$

Hierbei ist $\kappa(T)$ eine temperaturabhängige Proportionalitätskonstante. Der zweite Term in Gleichung (3.5) entspricht der Energie, die ein Keim aufbringen muss, um gegen die Oberflächenspannung der umgebenden Phase anzuarbeiten. Der Oberflächenanteil ΔG_O ergibt sich nach folgender Formel

$$\Delta G_O = 4\pi R^2 \sigma. \quad (3.7)$$

Wobei σ die Oberflächenspannung und R der Keimradius ist. Die freie Enthalpie ΔG durchläuft ein Maximum ΔG^* an der Stelle R^*

$$\Delta G^*(T) = \frac{4\pi}{3} R^*(T)^2 \sigma \approx \frac{1}{(T_S - T)^2} = \frac{1}{(\Delta T)^2}. \quad (3.8)$$

Der Keimradius R^* wird als kritischer Keimradius bezeichnet, d. h., ein gebildeter Keim kann nur dann wachsen, wenn er größer als R^* ist. Kleinere Keime gehen wieder in Lösung. Entscheidend ist, dass der kritische Keimradius R^* von der Unterkühlung $\Delta T = (T_S - T)$ der Schmelze abhängt (T_S = Schmelztemperatur). Mit steigender Unterkühlung wird der kritische Keimradius R^* kleiner. Volmer und Weber [72] haben, ausgehend von der thermodynamischen Betrachtungsweise der Nukleation, einen Ansatz für die Keimbildungsrate (Nukleationsrate) aufgestellt

$$N_{nukl} = A \exp\left(-\frac{\Delta G^*(T)}{k_B T}\right). \quad (3.9)$$

Wobei k_B die Boltzmannkonstante, T die absolute Temperatur und A eine Konstante sind. A hängt von den Systemparametern ab. Die Keimbildungsenthalpie $\Delta G^*(T)$ ist durch Gleichung (3.8) gegeben. Unter Berücksichtigung, dass ein Atom für die Diffusion zum Ort der Keimbildung eine Aktivierungsenergie $\Delta G_D(T)$ aufbringen muss, geht der Arrheniusansatz von Volmer über in

$$N_{nukl} = A \exp\left(-\frac{\Delta G^*(T) + \Delta G_D(T)}{k_B T}\right). \quad (3.10)$$

Gleichung (3.10) bezieht sich auf den Fall der homogenen Keimbildung. Existieren im System bereits Fremdkeime kann die Nukleation deutlich erleichtert werden. Dieser Fall wird als heterogene Keimbildung bezeichnet. Die Keimbildungsenthalpie $\Delta G^*(T)$ ist für die heterogene Keimbildung kleiner im Vergleich zur homogenen Keimbildung. Nach der Keimbildung setzt das Keimwachstum ein, dieses kann in zwei Stadien unterteilt werden. Die erste Wachstumsphase bezeichnet diffusionskontrolliertes Wachstum der Keime. In dieser Phase diffundieren einzelne Atome, infolge eines Konzentrationsgradienten, zu den bereits bestehenden Keimen und lagern sich dort an, wodurch diese größer werden und die Übersättigung der umgebenden Glasphase abnimmt. Eine detaillierte Beschreibung der Wachstumsgesetze wird von Zener gegeben [73]. Die zweite Wachstumsphase setzt ein, wenn es zu einer Verarmung an Atomen in der näheren Umgebung der Kristallite kommt, wodurch ein diffusionskontrolliertes Wachstum nicht mehr stattfinden kann. In dieser Wachstumsphase kommt es zu konkurrierendem Wachstum, d. h., große Kristallite wachsen auf Kosten der kleinen Kristallite, die in Lösung gehen. Dieses Wachstum wird als Ostwaldreifung bezeichnet. Die Theorie dieser Vergrößerung wurde von Lifshitz, Slyozov und Wagner (LSW-Theorie) entwickelt [74, 75]. Ein wichtiges Ergebnis der LSW-Theorie ist, dass die Größe der Kristallite einer asymmetrischen Radienverteilung

genügt.

Eine weitere häufig beobachtete Radienverteilung ist die logarithmische Normalverteilung. Bergmann *et al.* führen das Auftreten einer logarithmischen Normalverteilung auf das Nichteintreten der Ostwaldreifung zurück, d. h., die zweite Wachstumsphase findet nicht statt [76, 77]. Die logarithmische Normalverteilung ist durch folgende Formel definiert

$$P(R) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma R} \exp\left(-\frac{(\ln(R) - \mu)^2}{2\sigma^2}\right). \quad (3.11)$$

Der Erwartungswert der Verteilung ist $\langle R \rangle = \exp\left(\mu + \frac{\sigma^2}{2}\right)$. Die Standardabweichung ist gegeben durch $\delta \langle R \rangle = \sqrt{\exp(2\mu + \sigma^2)(\exp(\sigma^2) - 1)}$.

3.2 Eigenschaften von Lanthanoid dotierten Glaskeramiken

Dotierte Glaskeramiken mit seltenen Erden zeigen verstärkt nichtlineare optische Eigenschaften, wenn der Volumenanteil der Nanokristallite hinreichend hoch ist. Häufig werden für die Dotierung Lanthanoide (Elemente mit Ordnungszahl 57-71) verwendet. Die in der vorliegenden Arbeit untersuchte Glaskeramik wurde mit Erbium und Ytterbium dotiert. Francois Auzel veröffentlichte 2004 einen Übersichtsartikel über optische Eigenschaften von Lanthanoiden [78]. Für potenzielle Anwendungen als optische Verstärker, Faseroptiken bzw. Faserlaser ist vor allem die nichtlineare optische Eigenschaft der Frequenzerhöhung (*frequency upconversion*; FUC) bzw. Frequenzerniedrigung (*frequency downconversion*; FDC) von Interesse [55–57]. Die FUC ist ein Prozess bei dem die Fotolumineszenz durch sequenzielle Absorption mehrerer Photonen induziert wird. Als Fotolumineszenz wird die Emission eines Photons eines physikalischen Systems bezeichnet, die beim Übergang von einem angeregten elektronischen Zustand zum Grundzustand erfolgt. Die Anregung des Systems vom Grundzustand in einen höheren elektronischen Zustand erfolgt bei der Fotolumineszenz durch Photonen.

3.2.1 Mehrphotonisch angeregte Fotolumineszenz für Yb/Er dotierte Systeme

Abbildung 3.3 zeigt das schematische Termschema der niederen Energieniveaus von Yb^{3+} und Er^{3+} . Der FUC-Mechanismus für das System $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ basiert auf Energieübertrag vom Yb^{3+} -Ion auf das Er^{3+} -Ion [79, 80]. Der gesamte Prozess lässt sich wie folgt beschreiben: Im ersten Schritt absorbiert ein Yb^{3+} -Ion im Grundzustand $^2\text{F}_{7/2}$ ein Photon mit der Wellenlänge 980 nm, wodurch ein Elektron in den Zustand $^2\text{F}_{5/2}$ angeregt wird. Bei der Rekombination in den Grundzustand $^2\text{F}_{7/2}$ wird die freigesetzte Energie an ein angrenzendes Er^{3+} -Ion im Grundzustand $^4\text{I}_{15/2}$ übertragen, wodurch ein Elektron in den Zustand $^4\text{I}_{11/2}$ angeregt wird. Absorbiert das Yb^{3+} -Ion erneut ein Photon mit Wellenlänge 980 nm, innerhalb der Lebensdauer des Zustandes $^4\text{I}_{11/2}$ des Er^{3+} -Ions, so wird die erneut übertragene Energie vom Yb^{3+} -Ion zum Er^{3+} -Ion dieses in den höheren Zustand $^4\text{F}_{7/2}$ anregen. Die Rekombination in den Grundzustand $^4\text{I}_{15/2}$ wird in mehreren Stufen und Zerfallsarten erfolgen. Direkt nach der Anregung des Zustandes $^4\text{F}_{7/2}$ finden strahlungsfreie Übergänge in niedere Zustände statt $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$, $^4\text{F}_{9/2}$ oder $^4\text{I}_{9/2}$. Bei diesen strahlungsfreien Übergängen wird die freigesetzte Energie in Phononen (Gitterschwingungen im Fall von Kristallen und Schwingungen des Netzwerks im Fall von Glas) übertragen. Dieser Prozess wird als Multiphononrelaxation bezeichnet [81, 82]. Die angeregten Zwischenzustände $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$, $^4\text{F}_{9/2}$ und $^4\text{I}_{9/2}$ können durch Emission eines Photons in den Grundzustand $^4\text{I}_{15/2}$ zerfallen. Hierbei emittiert der Übergang $^2\text{H}_{11/2}$ bzw. $^4\text{S}_{3/2}$ Photonen mit einer Wellenlänge von 540 nm, der Übergang $^4\text{F}_{9/2}$

emittiert Photonen mit einer Wellenlänge von 660 nm (rotes Licht) und der Übergang vom Zustand $^4I_{9/2}$ in den Grundzustand emittiert ein Photon im infraroten Wellenlängenbereich (810 nm). Diese Strahlungsübergänge emittieren Photonen mit einer kleineren Wellenlänge (höhere Frequenz) als die anregenden Photonen (980 nm).

Sollte nach der ersten Anregung des Er^{3+} -Ions in den Zustand $^4I_{11/2}$ keine weitere Anregung innerhalb der Lebensdauer dieses Zustandes erfolgen, so wird dieser Zustand in einem strahlungsfreien Zerfall in den Zustand $^4I_{13/2}$ zerfallen. Dieser Zustand $^4I_{13/2}$ wird wiederum durch einen Strahlungsübergang in den Grundzustand relaxieren. Hierbei wird ein Photon mit einer Wellenlänge von $1.53 \mu\text{m}$ emittiert (niedrigere Frequenz). Dieser Prozess entspricht der FDC.

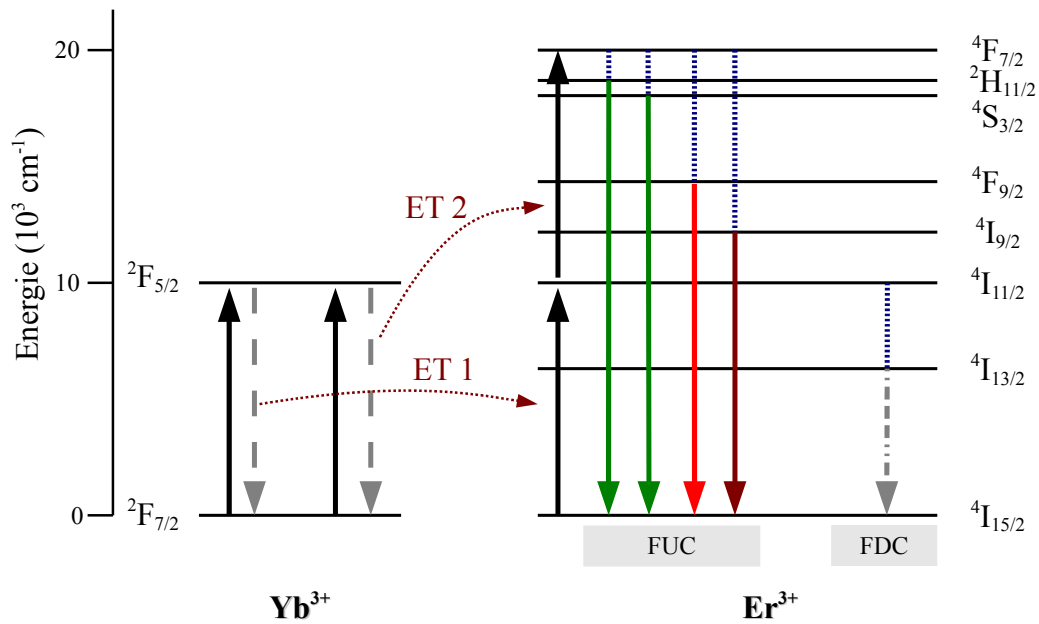


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der niederen Energieniveaus von Yb und Er. Dargestellt sind die verschiedenen Zerfallskanäle der Frequenzerhöhung (FUC) bzw. der Frequenzerniedrigung (FDC). ET 1 bzw. ET 2 bezeichnen den ersten bzw. zweiten Energietransfer vom Yb^{3+} -Ion zum Er^{3+} -Ion. Die blau gestrichelten Linien sind strahlungsfreie Übergänge durch Mehrfach-Phononenrelaxation. Für die Fotolumineszenz gibt es vier verschiedene Kanäle für den Fall von FUC (zwei im Grünen, einer im Roten und einer im infraroten Wellenlängenbereich). Die FDC hat ein Zerfallskanal der Lumineszenz mit einer Wellenlänge von $1.53 \mu\text{m}$. Quelle: [79, 80]

3.2.2 Quanteneffizienz der Frequenzerhöhung

Die Quanteneffizienz der Fotolumineszenz hängt von vielen Parametern ab, der Wahrscheinlichkeit für eine Mehrfachanregung, der Wahrscheinlichkeit für einen Energietransfer zwischen benachbarten Ionen sowie der Effizienz des emittierenden Energieniveaus. Die Wahrscheinlichkeit für die Mehrfachanregung eines Ions ist proportional zur Lebensdauer τ_a des angeregten

elektronischen Zwischenzustands. Die Lebensdauer τ_a ist gegeben durch folgende Beziehung

$$\frac{1}{\tau_a} = \sum_b (A_{ab} + W_{ab}). \quad (3.12)$$

Wobei A_{ab} und W_{ab} die Wahrscheinlichkeiten angeben, für einen Strahlungsübergang bzw. Strahlungsfreienübergang vom Energieniveau a zum Energieniveau b . Die Summation in Gleichung (3.12) erfolgt über alle möglichen niederen Energieniveaus, die besetzt werden können. Mit Gleichung (3.12) lässt sich die Quanteneffizienz für einen Strahlungsübergang vom Energieniveau a zum Energieniveau b definieren

$$\eta_{ab} = \frac{A_{ab}}{\sum_b (A_{ab} + W_{ab})} = \tau_{ab} A_{ab}. \quad (3.13)$$

Die Quanteneffizienz η_{ab} für die Lumineszenz vom Energieniveau a nach b ist hoch, wenn die Wahrscheinlichkeiten für die strahlungsfreien Übergänge W_{ab} gering sind. Die Wahrscheinlichkeiten lassen sich mit der Quantenthermodynamik berechnen [82]. Nach der Miyakawa-Dexter-Theorie (Mehrfachphononenrelaxation) sowie der Bose-Einstein-Theorie (Besetzungswahrscheinlichkeit der Phonon-Moden) lassen sich die Wahrscheinlichkeiten W_{ab} für ein p -Phonon Zerfall berechnen [7, 82]

$$W_p(T) = W_0 \cdot \left\{ (\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1)^{-1} \right\}^p \exp \left(-\alpha \frac{\Delta E_{ab}}{\hbar\omega} \right). \quad (3.14)$$

Hierbei sind ΔE_{ab} das Energiegap vom Energieniveau a zum Energieniveau b , $\hbar\omega$ ist die Phononenenergie, k_B die Boltzmannkonstante und p die Anzahl der benötigten Phononen. Layne *et al.* sowie Tanabe *et al.* konnten zeigen, dass die Wahrscheinlichkeit W_p mit der Elektron-Phonon-Kopplungsstärke α verknüpft sind [81, 82]. Je größer die Elektron-Phonon-Kopplung α zwischen den optisch aktiven Ionen und dem umgebenden Netzwerk ist, desto größer sind die Wahrscheinlichkeiten W_{ab} . Demzufolge hängt die Quanteneffizienz für die Frequenzerhöhung stark von der chemischen Umgebung der aktiven Ionen ab. Der Term in der geschweiften Klammer in Gleichung (3.14) beschreibt die Bose-Einstein-Besetzungszahl der Phonon-Moden [82].

Quimby *et al.* haben die FUC-Effizienz in Abhängigkeit der chemischen Umgebung untersucht [78]. In Tabelle 3.1 sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen dargestellt. Die Effizienz für die Frequenzerhöhung vom infraroten zu sichtbaren Licht ist für eine Fluorid-Glaskeramik vergleichbar mit der eines Kristalls. Silicat-Glaskeramiken bzw. Phosphat-Glaskeramiken hingegen weisen eine um etwa vier Größenordnungen geringere Effizienz für die FUC auf. Der Grund hierfür ist die stärkere Elektron-Phonon-Kopplung zwischen den $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ -Ionen und dem Glasnetzwerk, im Fall von Silicat- bzw. Phosphat-Glaskeramiken. Ein Vorteil von Oxidgläsern (SiO_2 , ...) ist, dass sie im Vergleich zu Fluorid-Gläsern chemisch und mechanisch stabiler sind, d. h., längere Lebensdauer der Gläser bei Bestrahlung mit intensiver Laserstrahlung. Ein weiterer Vorteil ist, dass sich Oxidgläser „leichter“ herstellen und in verschiedene Formen (Fasern, ...) bringen lassen. Nachteil ist die deutlich geringere Effizienz der Frequenzerhöhung. Wang *et al.* sowie Tick *et al.* konnten zeigen, dass es möglich ist, die Vorteile von Fluorid-Gläsern und Oxid-Gläsern zu vereinen [4, 5]. Sie konnten zeigen, dass $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ -Ionen in einer Oxyfluorid-Glaskeramik in etwa die gleiche Quanteneffizienz wie reine Kristalle aufweisen. Die Herstellung von Oxyfluorid-Glaskeramiken ist im Vergleich zu Kristallen einfacher, dadurch werden dotierte Oxyfluorid-Glaskeramiken für potenzielle Anwendungen interessant.

Tabelle 3.1: Frequenzerhöhungseffizienz in Abhängigkeit der chemischen Umgebung der optisch aktiven Kristalle. Quelle: Quimby *et al.* Electronics Letters 23 (1987), 32-34.

Chemische Umgebung	Yb Konzentration (cm^{-3})	Er Konzentration (cm^{-3})	FUC-Effizienz
CaF ₂ Kristall	25.0×10^{20}	2.5×10^{20}	2×10^{-3}
Silicatglas	9.3×10^{20}	0.3×10^{20}	2×10^{-7}
Phosphatglas	12.1×10^{20}	0.4×10^{20}	6×10^{-8}
Fluoridglas	21.4×10^{20}	1.4×10^{20}	2×10^{-3}

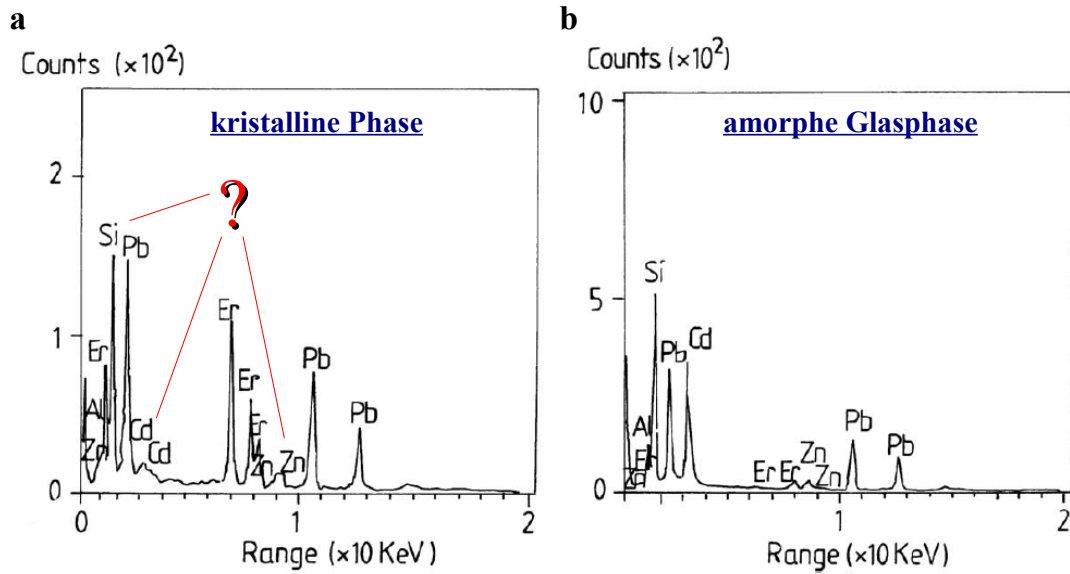
3.2.3 Kristallzusammensetzung der optisch aktiven Nanokristallite von Pb / Cd / Yb / Er dotierten Gläsern

Es gibt eine umstrittene Diskussion über die chemische Zusammensetzung der Nanokristallite, die nach einer thermischen Behandlung der Oxyfluorid-Gläser entstehen. Insbesondere für Glaskeramiken welche Pb^{2+} , Cd^{2+} , Yb^{3+} und Er^{3+} Ionen beinhalten. Wang *et al.* postulierten 1993, dass es $\text{Pb}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$ Kristallite sind und das Yb^{3+} bzw. Er^{3+} partiell in diese eingebaut werden [4]. Diese Annahmen basieren auf der Auswertung von Röntgendiffraktion (*X-ray diffraction*; XRD) sowie auf Fluoreszenzspektroskopie. Tick *et al.* untersuchten eine ähnliche Glaskeramik wie Wang und kamen zur selben Schlussfolgerung über die Kristallzusammensetzung [5].

Mortier *et al.* untersuchten 2001 eine Er^{3+} dotierte Germanat-Glaskeramik der Zusammensetzung $50\text{GeO}_2(50 - x)\text{PbO}_x\text{PbF}_2 + y\text{ErF}_3$ ($x = 10, 15; y = 1, 2, 3, 4$) [7]. Die XRD-Spektren zeigen deutliche Reflexe, welche einer $\beta\text{-PbF}_2$ Phase zugeschrieben werden können. Es konnte gezeigt werden, dass der Gitterparameter für diese Phase mit steigender Er^{3+} Konzentration abnimmt. Mortier erklärte dies durch einen Mischkristall $(1 - \delta)\text{PbF}_2 + \delta\text{ErOF}$. Die ErOF -Gruppen bilden eine Rhomboederstruktur, wodurch die Abnahme der Gitterparameter erklärt werden kann.

Beggiora *et al.* und Tikhomirov *et al.* untersuchten Oxyfluorid-Alumosilicat-Glaskeramiken, die mit Er^{3+} Ionen dotiert waren [8, 9]. Mittels XRD-Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die Nanokristallite Mischkristalle der Zusammensetzung $\text{Pb}_{1-x}\text{Er}_x\text{F}_{2+x}$ sind. Ferner konnten sie indirekt folgern, dass das Cadmium nicht im Kristall eingebaut ist, wie es Wang [4] postuliert hatte.

Kukkonen *et al.* [3] untersuchten dieselbe Oxyfluorid-Glaskeramik wie Tick *et al.* [5] mit hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (*high resolution transmission electron microscopy*; HRTEM) sowie mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (*energy dispersive X-ray spectroscopy*; EDX). Abbildung 3.4 zeigt die originalen EDX-Spektren von Kukkonen. In Abbildung 3.4 a ist das EDX-Spektrum der kristallinen Phase und in Abbildung 3.4 b das der amorphen Glasmatrix dargestellt. Ein Vergleich beider Spektren zeigt, dass das Cadmium in der Glasmatrix angereichert und in der kristallinen Phase abgereichert ist. Diese Beobachtung steht im Widerspruch zu den Arbeiten von Wang und Tick. Die Spektren bestätigen die Arbeiten von Beggiora und Tikhomirov, die von einem Mischkristall der Zusammensetzung $\text{Pb}_{1-x}\text{Er}_x\text{F}_{2+x}$ ausgehen. Des Weiteren zeigt das Spektrum der kristallinen Phase einen deutlichen Peak von Silizium sowie Zink. Kukkonen interpretierte dieses Vorkommen als Verunreinigungen der Probe, die bei der Probenpräparation entstanden sind. EDX-Untersuchungen einer Oxyfluorid-Germanat-Glaskeramik, welche mit Yb^{3+} und Er^{3+} dotiert ist, von Dantelle *et al.*, zeigen ebenfalls leichte Elemente (O, Si, Ge, ...) in der kristallinen Phase [1]. Dantelle *et al.* führen dies auf experimentelle Unzulänglichkeiten der Elektronenfokussierung für die EDX-Analyse zurück. Sie schließen es nicht aus, dass bei der EDX-Analyse immer beide Phasen simultan analysiert werden. Des Weiteren besteht die Möglichkeit bei kleinen Nanokristalli-



Quelle: L.L. Kukkonen et al. *Journal of Non-Crystalline Solids* 290 (2001) 25-31

Abbildung 3.4: EDX-Spektren der von Kukkonen *et al.* untersuchten Glaskeramik. Spektren aufgenommen von einem kristallinen (a) und amorphen (b) Bereich. Es stellt sich die Frage, ob die mit dem Fragezeichen gekennzeichneten Signale aus der kristallinen Phase stammen oder doch aus der amorphen Glasphase. In der vorliegenden Arbeit wird dieses aufgeklärt.

ten, dass diese durch die eingebrachte Energie des Elektronenstrahls schmelzen, wodurch eine quantitative Auswertung ebenfalls erschwert wird. In Abbildung 3.4 sind die fraglichen Peaks durch ein Fragezeichen markiert. Für die Zusammensetzung des Mischkristalls gibt Dantelle folgende Formel an: $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Er}_x\text{Yb}_y\text{F}_{2+x+y}$.

Die postulierten Kristallzusammensetzungen der verschiedenen Glaskeramiken [1, 3–9], welche mit Lanthanoiden dotiert sind, basieren im Wesentlichen auf den Methoden XRD, TEM, HRTEM und EDX. Eine Übersicht der Modelle ist in Tabelle 3.2 gegeben. Es stellt sich die Frage, ob weitere Methoden existieren, mit denen lokale Zusammensetzungen bestimmt werden können. Die SAXS-Methode stellt eine weitere Möglichkeit dar. Die Grundlagen dieser Methode wurden im vorherigen Kapitel erläutert.

Tabelle 3.2: Übersicht der verschiedenen Modellvorstellungen der chemischen Zusammensetzung der Nanokristalle.

$\text{Pb}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$ dotiert mit seltenen Erden (Er^{3+} , ...)	Wang <i>et al.</i> 1993	[4]
	Tick <i>et al.</i> 1995	[5]
$\text{ErOG} : \text{Pb}_2/\text{ErPbOF}$ Verbindungen	Hayashi <i>et al.</i> 2001	[83]
	Beggiora <i>et al.</i> 2003	[8]
$\beta - \text{PbF}_2$ dotiert mit seltenen Erden (Er^{3+} , ...)	Tikhomirov <i>et al.</i> 2004	[9]
	Mortier <i>et al.</i> 2001 / 2006	[7, 84]
	Kukkonen <i>et al.</i> 2001	[3]
	Dantelle <i>et al.</i> 2004 / 2006	[1, 2]
	Labeguerie <i>et al.</i> 2007	[85]

4 Zusätzliche Charakterisierungsmethoden

Für eine quantitative ASAXS-Auswertung sind zusätzliche Informationen über das untersuchte Probensystem hilfreich bis notwendig. Im Folgenden werden die zusätzlich zur ASAXS-Methode verwendeten Methoden zur Charakterisierung der Glaskeramiken erläutert. Die Methoden können in zwei Klassen unterteilt werden, die Spektroskopie und die Mikroskopie. Die spektroskopischen Methoden wurden benutzt, um die gemittelte Probenzusammensetzung zu bestimmen sowie Informationen über chemische Bindungsverhältnisse abzuleiten. Die mikroskopischen Methoden wurden verwendet, um Vorstellungen über die Nanostruktur zu erlangen (direkte Messmethode). Im letzten Abschnitt wird die Methode der energiedispersiven Röntgenspektroskopie kurz eingeführt, da diese für die Diskussion des abgeleiteten Strukturmodells von Bedeutung ist.

4.1 Spektroskopische Methoden

4.1.1 Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF)

Die Röntgenfluoreszenzanalyse (*X-ray fluorescence analysis*; XRF) ist eine zerstörungsfreie Analysemethode zur qualitativen und quantitativen Untersuchung von festen, pulverförmigen und flüssigen Proben auf ihre atomaren Zusammensetzungen. Mit XRF können alle Elemente des Periodensystems mit einer Ordnungszahl $Z > 5$ (Bor) nachgewiesen werden. In der vorliegenden Arbeit wurde XRF benutzt, um die Glaszusammensetzung nach der Schmelze zu bestimmen.

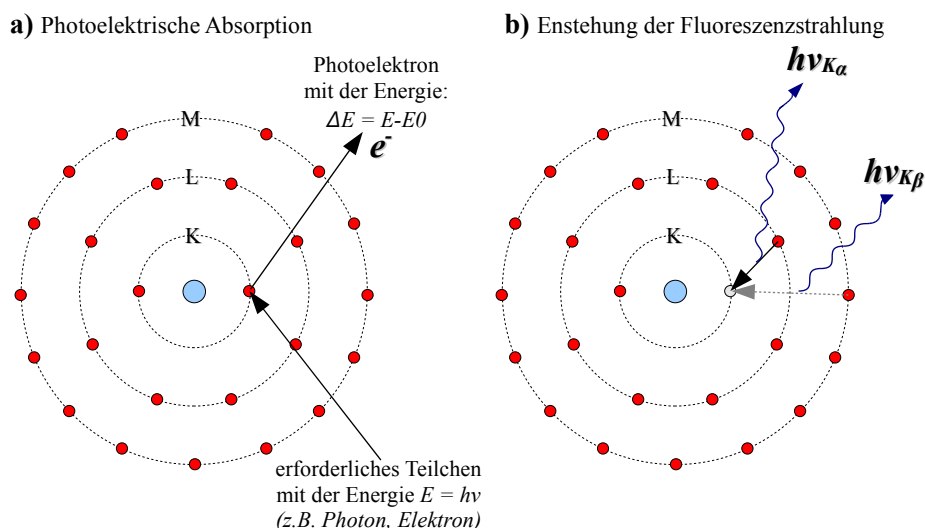


Abbildung 4.1: Prinzip der Erzeugung der charakteristischen Röntgenstrahlung. (a) Erzeugung eines Elektron-Loch Paares durch Absorption eines Photons. (b) Das Loch wird durch einen Übergang eines Elektrons aus einer äußeren Schale aufgefüllt, wobei die Energiedifferenz der beiden Energieniveaus als ein Röntgenphoton emittiert wird.

Die Nachweisgrenze der jeweiligen Elemente hängt von der Zusammensetzung der Probe ab. Für leichte Elemente in einer Umgebung, bestehend aus schwereren Elementen, können $1 \times 10^{-1} \%$ nachgewiesen werden. Im Gegensatz zu $1 \times 10^{-5} \%$ Nachweisempfindlichkeit für schwerere Elemente in einer Umgebung aus leichten Elementen.

Bei der XRF wird ein Elektron aus einer Rumpfschale eines Atoms durch eine äußere Einwirkung entfernt. Die entstandene Lücke in der Rumpfschale wird innerhalb von $10^{-12} - 10^{-14} \text{ s}$ durch einen Elektronenübergang aus einer weiter außen liegenden Elektronenschale aufgefüllt. Dabei kann ein Photon emittiert werden, dessen Energie der Energiedifferenz der beiden Energieniveaus entspricht. Das emittierte Photon ist elementspezifisch und wird als charakteristisches Röntgenquant bezeichnet (Abbildung 4.1). Alternativ zur Emission eines Photons kann ein Auger-Elektron emittiert werden.

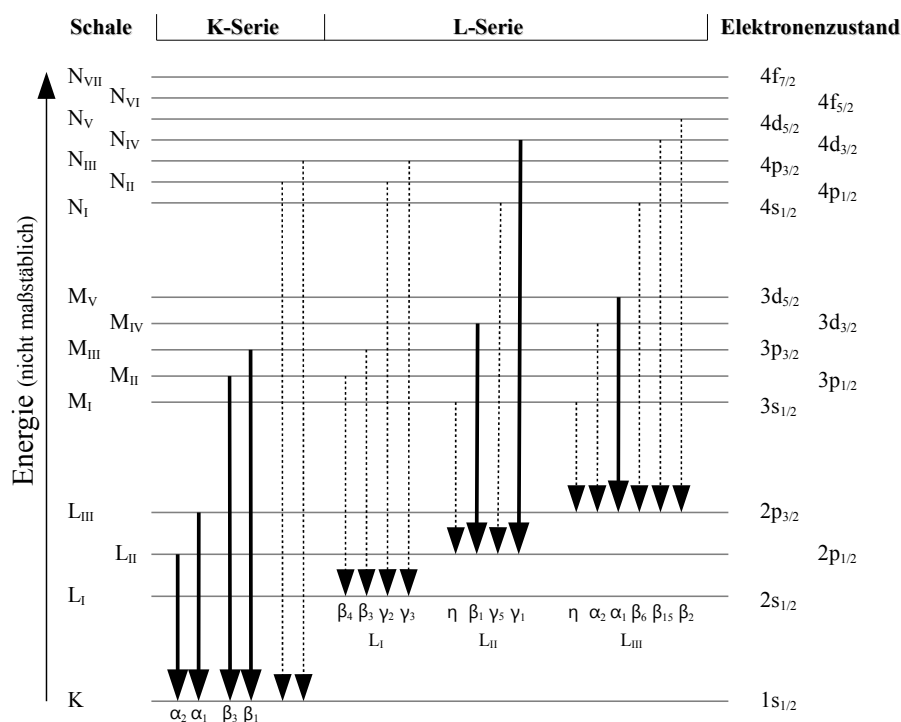


Abbildung 4.2: Energieniveauschema. Die Energieniveaus geben die Ionisierungsenergien des Atoms bzw. Bindungsenergien seiner Elektronen an. Sie werden durch die Elektronenschalen gekennzeichnet, in der die Ionisation erfolgt. Es sind die möglichen elektrischen Dipolübergänge für die K- bzw. L-Serien eingezeichnet. Die für die Analytik bedeutsamen Elektronenübergänge sind durch dicke Pfeile hervorgehoben.

Das Röntgenfluoreszenzspektrum besteht in der Regel aus nur wenigen charakteristischen Linien, deren Intensität proportional zum Gehalt des jeweiligen Elementes in der Probe ist. Die charakteristischen Linien können bestimmten Serien zugeordnet werden. Elektronenübergänge von äußeren Elektronenschalen in die K-Schale gehören zu der K-Serie. Übergänge in die L-Schale gehören zur L-Serie und so weiter. In Abbildung 4.2 ist ein Ausschnitt eines Termschemas dargestellt. Welche elektronischen Dipolübergänge erlaubt sind, hängt von den quantenmechanischen Auswahlregeln für die Änderungen der Drehimpulsquantenzahl l und der Gesamtdrehimpulsquantenzahl j ab. Übergänge sind erlaubt, wenn sich die Drehimpuls-

quantenzahl l um den Betrag $\Delta l \pm 1$ und die Gesamtdrehimpulsquantenzahl j um $\Delta j = 0, \pm 1$ ändert.

Die Röntgenfluoreszenzanalyse mit Synchrotronstrahlungsanregung (SyXRF) ist bezüglich vieler Eigenschaften der herkömmlichen XRF, überlegen. Die hohe Intensität sowie Brillanz der Synchrotronstrahlung reduzieren den Streuuntergrund erheblich, wodurch eine höhere Sensitivität der SyXRF erzielt wird.

4.1.2 Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS)

Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (*inductively coupled plasma - mass spectrometry*; ICP-MS) ist eine Analysemethode in der anorganischen Elementanalytik. Die ICP-MS wurde in der vorliegenden Arbeit benutzt, um die Stoffmenge an Bor in der Glaskeramik nach der Schmelze zu bestimmen. Bor ist das leichteste Element in den untersuchten Glaskeramiken und nicht nachweisbar mit XRF.

Bei kommerziell erhältlichen ICP-MS-Geräten wird zunächst die Probe auf 5000 - 10000 °C erhitzt. In der Regel geschieht dieses durch einen hochfrequenten Strom aus ionisiertem Argon. Bei diesen Temperaturen kommt es zu einer Aggregatzustandsänderung der Probe. Die Probe geht in den Plasmazustand über, d.h., es entsteht ein Gas, welches teilweise oder vollständig aus freien Ladungsträgern besteht, wie Ionen oder Elektronen. Die Magnetohydrodynamik beschreibt ein Plasma als ein elektrisch leitendes Gas. Die geladenen freien Teilchen im Plasma werden mittels elektromagnetischer Felder in Richtung des Analysators des Massenspektrometers beschleunigt. Im Analysator oder Massenselektor werden die Ionen nach ihrem Masse-Ladungs-Verhältnis getrennt. Dabei wird die Häufigkeit bestimmt, mit der geladene Ionen und deren Massenfragmente auftreten. Mit ICP-MS ist es möglich, die Zusammensetzung einer Substanz sowohl qualitativ als auch quantitativ zu bestimmen. Die Nachweisgrenze für die meisten Elemente des Periodensystems liegen im Bereich von Nanogramm pro Liter oder besser.

4.1.3 Ionenselektive Elektrode (ISE)

Die ionenselektive Elektrode (*ion selective electrode*; ISE) ist eine Methode der potenziometrischen Analytik in der Chemie. Bakker und Qin haben 2006 ein Übersichtsartikel über die aktuellen Entwicklungen von elektrochemischen Sensoren veröffentlicht [86]. Die ISE-Methode wurde in der vorliegenden Arbeit benutzt, um den Fluoridgehalt der Glaskeramiken nach der Schmelze zu bestimmen.

Eine ISE ist ein elektrochemischer Sensor, welcher die Aktivität eines bestimmten Ions in einer Lösung in ein elektrisches Potenzial umsetzt. Die Potenzialdifferenz zwischen der Probenlösung und einer Referenzelektrode kann mit einem Voltmeter oder pH-Messgerät gemessen werden. Abbildung 4.3 zeigt den prinzipiellen Aufbau, sowie die Funktionsweise einer ionenselektiven Elektrode für die Bestimmung einer Fluoridkonzentration. Der sensorische Teil der Elektrode ist in der Regel eine ionenselektive Membran. Für die Bestimmung der Fluoridkonzentration kann als Membran ein LaF_3 - Einkristall benutzt werden, welcher mit Eu^{2+} dotiert ist. Das Eu^{2+} erhöht in diesem Fall die Leitfähigkeit des Kristalls.

Wie in Abbildung 4.3 gezeigt, steht die Kristallmembran in Kontakt einerseits mit der fluoridhaltigen Probenlösung, mit der unbekannten Fluoridaktivität a_F , andererseits mit einem fluoridhaltigen Innenelektrolyten (z. B. KF-Lösung) mit konstanter Fluoridaktivität a'_F . Dieser Innenelektrolyt steht über eine poröse Membran mit einem chloridhaltigen Elektrolyten und einer Ag/AgCl - Elektrode in Kontakt. Im Kontakt mit einer fluoridhaltigen Probenlösung stellt sich ein elektrochemisches Gleichgewicht zwischen den Fluoridionen der Membran und den gelösten Fluoridionen in der Probenlösung und im Innenelektrolyten ein. Die dabei

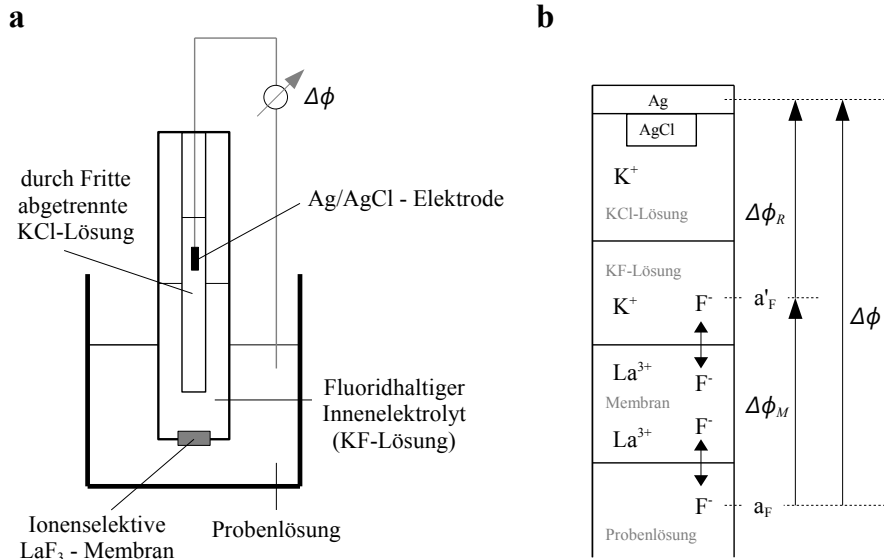


Abbildung 4.3: Aufbau und Funktionsweise der ionenselektiven Fluoridelektrode. (a) prinzipieller Aufbau. (b) Phasenschema und Funktionsweise.

entstehende Potentialdifferenz zwischen der Ag/AgCl - Elektrode und der Probenlösung lässt sich mit einem Voltmeter experimentell bestimmen. Die Potentialdifferenz $\Delta\phi$ ist über die Nernst'sche Formel mit der Fluoridaktivität a_F verknüpft, welche wiederum proportional zur Fluoridkonzentration ist

$$\Delta\phi = K - \frac{RT}{F} \ln(a_F). \quad (4.1)$$

Hierbei ist R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur, F die Faradaykonstante. Die Konstante K in Gleichung (4.1) muss durch eine zuvor durchgeführte Eichmessung der ISE bestimmt werden.

4.1.4 Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAFS)

Die Röntgenabsorptionsspektroskopie (*X-ray absorption fine structure*; XAFS) ist ein Verfahren, mit dessen Hilfe die Art, Anzahl und Bindungsabstände von Nachbaratomen eines bestimmten chemischen Elementes in einem Molekül, einer Flüssigkeit oder eines Feststoffes bestimmt werden können. XAFS basiert auf dem fotoelektrischen Effekt, welcher in Kapitel 4.1.1 erläutert wurde. Im Gegensatz zur XRF-Analyse wird bei XAFS nicht die emittierte Fluoreszenzstrahlung untersucht, sondern die Absorption der Röntgenstrahlung.

Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Röntgenquant mit der Energie E von einem Atom absorbiert wird, lässt sich mit dem Lambert-Beerschen-Gesetz beschreiben

$$I(E) = I_0(E) \exp(-\mu(E) \cdot d). \quad (4.2)$$

Hierbei ist $I(E)$ die Intensität des transmittierten Röntgenstrahls, $I_0(E)$ ist die Primärintensität des Röntgenstrahls, d ist die Probendicke und $\mu(E)$ ist der Absorptionskoeffizient. Wenn die Ionisierungsenergie (die Energie die benötigt wird, um ein gebundenes Elektron aus einem Atom zu entfernen) erreicht ist, nimmt der Absorptionskoeffizient $\mu(E)$ deutlich zu. Die Ionisierungsenergie hängt von der jeweiligen Atomsorte sowie dessen Oxidationszustand ab.

Für Röntgenenergien oberhalb der Röntgenabsorptionskante zeigen XAFS-Spektren Oszillationen, im Fall von Atomen in einem Molekül/Feststoff. In Abbildung 4.4 ist der fundamentale Ursprung dieser Oszillationen dargestellt. Von dem Absorberatom breitet sich das ionisierte Elektron als Welle aus und wird an den Nachbaratomen gestreut. Je nach Phasenverschiebung der beiden Wellen kommt es zu konstruktiver und destruktiver Interferenz, die im Spektrum als Oszillationen sichtbar werden. Es wird zwischen zwei Bereichen im XAFS-Spektrum unterschieden:

- Vielfachstreubereich, welcher bis ca. 50 eV oberhalb der Absorptionskante reicht (*X-ray Absorption Near Edge Structure*; XANES).
- Einfachstreubereich, welcher von ca. 50 eV bis ca. 1000 eV oberhalb der Absorptionskante reicht (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*; EXAFS).

Aus den Oszillationen lassen sich Informationen über das Absorberatom bestimmen (Koordinationszahl, Bindungsabstand, Art der Nachbaratome, Koordinationsgeometrie, ...).

In der vorliegenden Arbeit wurden sowohl XANES- als auch EXAFS-Untersuchungen an dem untersuchten Probensystem durchgeführt, um qualitative Aussagen über die chemische Umgebung der relevanten Atomsorten abzuleiten. Weiterhin wurde aus den XANES-Spektren die Verschiebung der jeweiligen Röntgenabsorptionskante relativ zur Energielage für ein freies Atom bestimmt. Diese chemische Verschiebung der Röntgenabsorptionskantenenergie wird für die entwickelte ASAXS-Auswerteprozedur benötigt.

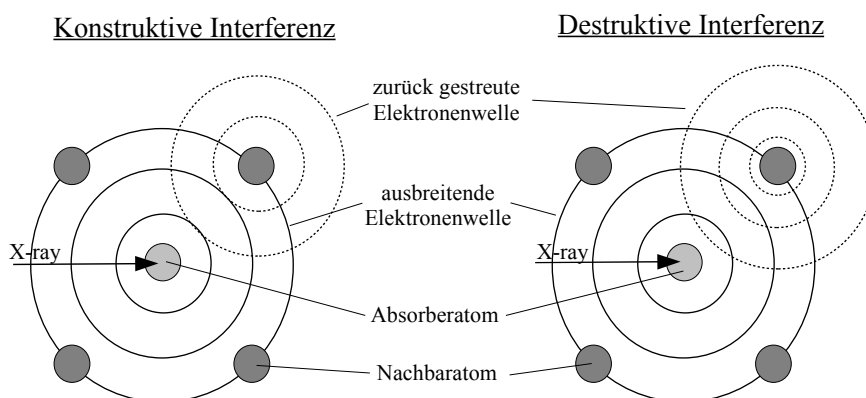


Abbildung 4.4: Ausbreitung einer Fotoelektronenwelle sowie deren Zurückstreuung an einem Nachbaratom. Dargestellt sind die beiden Fälle einer konstruktiven sowie destruktiven Interferenz. Die auftretenden Interferenzen verursachen die Oszillationen des Absorptionskoeffizienten in Abhängigkeit der anregenden Röntgenenergie (oberhalb der Röntgenabsorptionskantenenergie).

4.2 Mikroskopische Methoden

Neben den spektroskopischen Methoden wurden in der vorliegenden Arbeit auch mikroskopische Verfahren benutzt, um die Proben zu charakterisieren. Jede Apparatur, die Strukturen kleiner als 0.1 mm auflösen kann (Auflösungsvermögen des menschlichen Auges), wird als Mikroskop bezeichnet. Im folgenden Abschnitt wird auf die Transmissionselektronenmikroskopie sowie die zusätzliche Option der energiedispersiven Röntgenspektroskopie in diesem Zusammenhang eingegangen.

Das Auflösungsvermögen δ (der kleinste Abstand zwischen zwei Punkten der aufgelöst werden kann) ist durch das klassische Rayleighkriterium limitiert

$$\delta = \frac{0.61\lambda}{n \sin(\beta)}. \quad (4.3)$$

λ ist die Wellenlänge der verwendeten Strahlung, n ist der Brechungsindex der Objektivlinse und β ist der halbe Öffnungswinkel des Objektivs. Der Nenner in Gleichung (4.3) wird als numerische Apertur des Objektivs bezeichnet. Das Auflösungsvermögen für ein Lichtmikroskop mit einer Wellenlänge von 550 nm ist näherungsweise 300 nm. Dieses entspricht etwa dem Durchmesser von 1000 Atomen. Ernst Abbe hat um 1900 folgendes Statement über die Grenzen des Auflösungsvermögens von Mikroskopen gegeben: „*it is poor comfort to hope that human ingenuity will find ways and means of overcoming this limit*“. Ein Ziel von Abbe war es, atomare Strukturen abzubilden. Erst mit dem Aufkommen der Quantenmechanik Anfang des 20. Jahrhunderts und der Einführung der de Broglie-Wellenlänge für Materie von Louis de Broglie¹ schien es möglich das Auflösungsvermögen zu verbessern. Die de Broglie-Wellenlänge von Elektronen kann durch die kinetische Energie E variiert werden

$$\lambda \approx \frac{1.22}{\sqrt{E}}. \quad (4.4)$$

Die Näherung in Gleichung (4.4) gilt für kinetische Energien unterhalb der Ruheenergie eines Elektrons (0.511 MeV), anderenfalls müssen relativistische Effekte berücksichtigt werden. Für kinetische Energien E von mehreren Tausend Elektronenvolt sollte das Auflösungsvermögen deutlich unterhalb des Durchmessers eines Atoms liegen [87]. Ernst Ruska und Max Knoll gelang es, in den 1930er Jahren Elektronenstrahlen mit Hilfe von elektromagnetischen Linsen zu fokussieren. Dies stellt den Anfang der Entwicklung der Elektronenmikroskopie dar. Im folgenden Abschnitt werden kurz die fundamentalen Grundlagen der Transmissionselektronenmikroskopie (*transmission electron microscopy*; TEM) erläutert.

4.2.1 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Beschleunigte Primärelektronen können auf unterschiedlichste Weise mit den Atomen einer Probe interagieren. Wenn die zu untersuchende Probe dünn ist, wenige Nanometer, können die Primärelektronen die Probe durchdringen und in Vorwärtsrichtung gestreut werden (Abb. 4.5). Bei diesem Prozess wird zwischen elastisch und inelastisch gestreuten Elektronen unterschieden. Erstere entstehen durch Wechselwirkung der Elektronen mit den positiv geladenen Atomkernen. Hierbei kommt es zur kohärenten elastischen Streuung bei relativ kleinen Winkeln ($1\text{--}10^\circ$) und zur inkohärenten elastischen Streuung bei größeren Winkeln ($> 10^\circ$). Die inelastisch gestreuten Elektronen beruhen auf der Wechselwirkung der Primärelektronen mit den Elektronen der Probe. Die resultierenden Streuwinkel sind in der Regel sehr klein ($< 1^\circ$). Die vorwärtsgestreuten Elektronen können mit fotoempfindlichen Platten oder mit geeigneten Kameras aufgezeichnet werden, wodurch ein Abbild der lokalen Struktur der Probe sichtbar wird. Für die Interpretation von TEM-Aufnahmen ist der Streukontrast von wichtiger Bedeutung. Es wird hierbei zwischen dem Streuabsorptionskontrast und dem Beugungskontrast unterschieden.

Der Streuabsorptionskontrast hängt von verschiedenen lokalen Parametern der Probe ab, die Probendicke, die Probendichte und von der Ordnungszahl der untersuchten Elemente. Je höher die Ordnungszahl ist, desto größer werden die Streuwinkel. Die Probendicke und -dichte hingegen haben Einfluss auf die Streuintensität, d. h. die Anzahl der gestreuten Elektronen.

¹Nobelpreis in Physik 1929

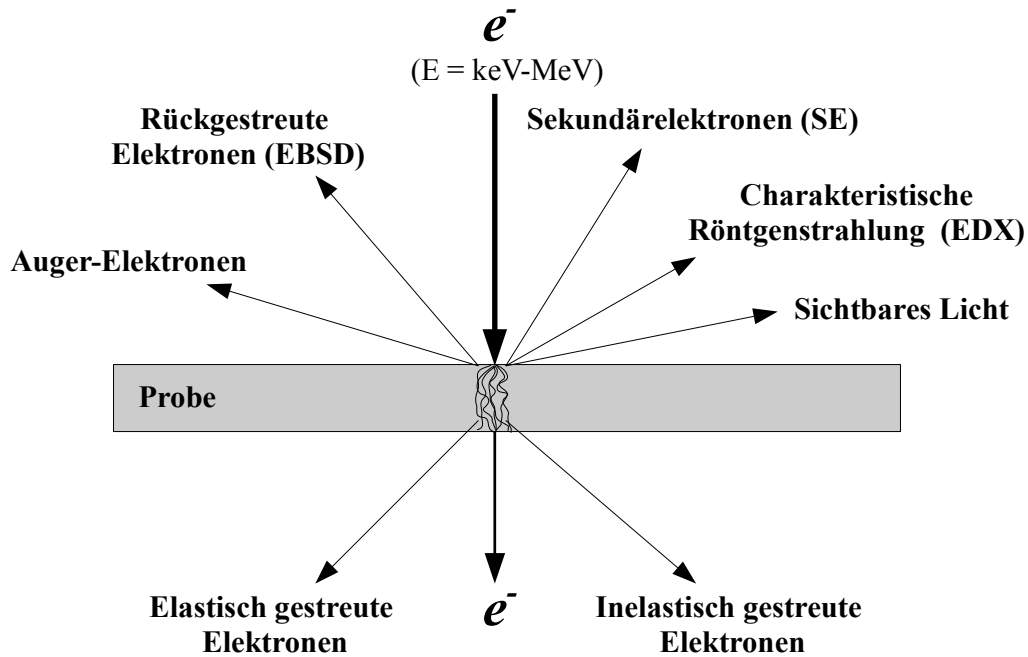


Abbildung 4.5: Dargestellt sind die möglichen Signale, die durch Wechselwirkung von einem hochenergetischen Elektronenstrahl mit einer dünnen Probe entstehen können. Moderne TEM-Instrumente können die meisten dieser Signale detektiert. Die dargestellten Richtungen entsprechen in guter Näherung der Richtung mit der höchsten Signalstärke. Die Elektronen bewegen sich in einem rein zufälligen zickzackartigen Weg durch die Probe. Grund dafür sind die verschiedenen Wechselwirkungskanäle.

Lokale Variationen dieser Parameter innerhalb einer Probe führen infolge dessen zu einem Kontrast für die zugrunde liegenden Bereiche der Probe. Der Streuabsorptionskontrast findet in allen Proben statt, wohingegen der Beugungskontrast ausschließlich in kristallinen Spezies auftritt. Der Beugungskontrast entsteht durch die Beugung von Elektronen an den Netzebenen kristalliner Proben nach dem Bragg'schen Gesetz

$$n\lambda = 2d \sin(\theta). \quad (4.5)$$

Wobei n die Beugungsordnung, d der Netzebenenabstand, λ die Wellenlänge der Elektronen und θ der Beugungswinkel sind. Der Beugungskontrast entsteht, wenn es innerhalb einer Probe sowohl kristalline als auch amorphe Bereiche existieren oder wenn es Kristallfehler wie Punktdefekte, Versetzungen oder Korngrenzen gibt. Diese Phänomene führen zu einer Änderung der Parameter in Gleichung (4.5) und infolge dessen zu einer Änderung des Kontrastes.

Zusätzlich zu der Vorwärtsstreuung treten weitere Prozesse auf. In Abb. 4.5 ist eine Übersicht der möglichen Prozesse dargestellt. Die meisten Signale (Auger-Elektronen, Sekundärelektronen, charakteristische Röntgenstrahlung) entstehen infolge einer Ionisierung der Atome in der Probe. Die Aufzeichnung dieser sogenannten sekundären Signale liefern zusätzliche Informationen über lokale Eigenschaften der Probe, wie die chemische Zusammensetzung oder die Topografie.

4.2.2 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Die energiedispersive Röntgenspektroskopie (*energy dispersive X-ray spectroscopy*; EDX) ermöglicht die Bestimmung der lokalen Elementzusammensetzung einer Probe im TEM. Durch Wechselwirkung der Primärelektronen mit den Atomen können diese ionisiert werden. Die auftretenden unbesetzten elektronischen Zustände können und werden durch Elektronen aus energetisch höheren Schalen aufgefüllt. Die Energiedifferenz wird dabei als Röntgenquant abgegeben und kann mit einem geeigneten Detektor nachgewiesen werden. Die Energie des Röntgenquants ist dabei vom jeweiligen ionisierten Atom abhängig, wodurch eine ortsaufgelöste Elementzusammensetzung der Probe bestimmt werden kann.

5 Erweiterung des ASAXS-Messplatzes am BESSY II

Im folgenden Kapitel werden notwendige Erweiterungen des ASAXS-Messplatzes am BESSY II Synchrotron dargestellt (nur eine Auswahl der wichtigsten Erweiterungen). Das Ziel dieser Erweiterungen/Entwicklungen ist die Qualität der experimentalen Daten zu erhöhen, um geringere anomale Streueffekte analysieren zu können. Ein weiteres Ziel ist die Einführung neuer Probenumgebungen, wodurch neue Experimente durchgeführt und neue Fragestellungen beantwortet werden können. In diesem Zusammenhang wird ein entwickelter Ofen für *in situ* ASAXS-Messungen vorgestellt. Im zweiten Teil werden notwendige (Re)-Kalibrierungen des Messplatzes vorgestellt. Es wird weiterhin auf den ortsauflösenden Röntgendetektor und die sekundären Streustandards eingegangen. Im letzten Abschnitt wird auf Softwareentwicklungen eingegangen, da diese ebenfalls für die Qualität der Datenauswertung sowie der Handhabbarkeit des Messplatzes von wichtiger Bedeutung sind.

5.1 7T-MPW-SAXS-Messplatz am BESSY II des HZB

Das am Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie (ehemals Hahn-Meitner-Institut und BESSY) entwickelte SAXS-Instrument [88] wird am 7 Tesla Multipolwiggler-Strahlrohr (7T-MPW-SAXS) am Berliner Elektronen Speicherring für Synchrotronstrahlung (BESSY II) betrieben, im Wechselmodus mit einem Messplatz für magnetische Diffraction [89]. Die Experimentierstation kann in vier Bereiche unterteilt werden, den Optikbereich, den Strahlanalyse- sowie Strahlformungsbereich, den Diffraktometerbereich und den SAXS-Bereich (siehe. Abb. 5.1).

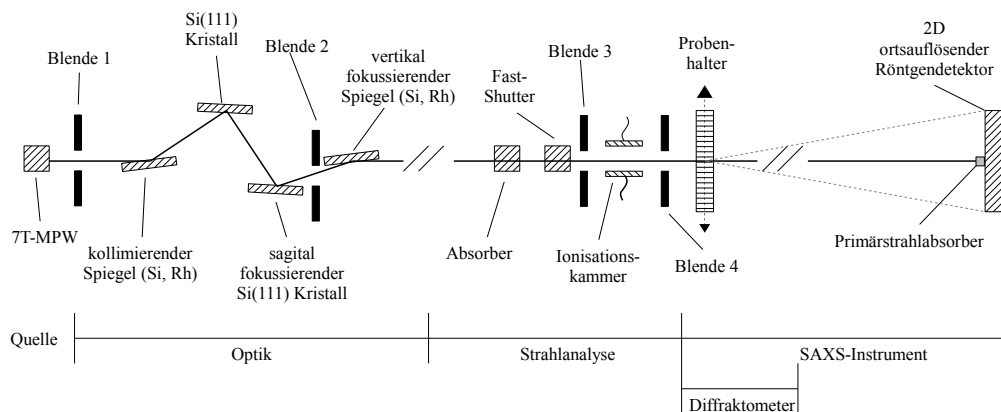


Abbildung 5.1: Übersicht des 7T-MPW-SAXS-Messplatzes am BESSY II des HZB. Dargestellt sind die verschiedenen Bereiche: Optik, Strahlanalyse, Diffraktometer und SAXS-Instrument.

Der Optikbereich umfasst den Si(111) Doppelkristallmonochromator sowie einen kollimierenden und einen fokussierenden Spiegel. Die beiden Spiegel besitzen jeweils zwei unterschiedliche Spuren (Si und Rh), die je nach Röntgenenergiebereich und Braggwinkel ausgewählt wer-

den. Die Fokussierung des monochromatischen Strahls kann in horizontaler Richtung durch die Krümmung des zweiten Kristalls und in vertikaler Richtung durch die Krümmung des Silizium- oder Rodium-Spiegels eingestellt werden. Die Optik lässt Röntgenenergien zwischen 3-30 keV zu, wobei oberhalb von 18 keV die beiden Spiegel aus dem Strahlengang genommen werden, da die Reflektivität gegen null tendiert, infolge dessen kann oberhalb von 18 keV keine vertikale Fokussierung realisiert werden.

Der Strahlanalyse- und Strahlformungsbereich umfasst die strahlkollimierenden Blenden, verschiedene Absorbermaterialien, um die Primärintensität zu variieren, einen Fast-Shutter und eine Ionisationskammer, um die Primärintensität des Röntgenstrahls zu messen.

Der Diffraktometerbereich umfasst ein stationäres Sechs-Kreis-Diffraktometer der Firma Huber. Während des SAXS-Betriebes des Messplatzes dienen Komponenten des Diffraktometers als Probenumgebungshalter (angeordnet im Diffraktometerzentrum). Im Fall von GISAXS-Experimenten werden verschiedene Rotationsmöglichkeiten des Diffraktometers mit ausgenutzt.

Der SAXS-Bereich umfasst neben der Probenkammer (in der Regel im Diffraktometerzentrum positioniert) das am HZB entwickelte SAXS-Instrument, welches direkt hinter dem Diffraktometer im Strahlengang positioniert wird. Das gesamte SAXS-Instrument kann mittels vier Luftkissen aus dem Strahlengang bzw. der Strahlenschutzhütte bewegt werden. Das SAXS-Instrument ist für ASAXS sowie für SAXS unter streifendem Einfall (*grazing incident small angle X-ray scattering*; GISAXS) ausgelegt. Im GISAXS-Betrieb kann die optische Bank um bis zu 3° nach oben geneigt werden, wobei das Drehzentrum am Probenort liegt.

In Abbildung 5.2 ist das SAXS-Instrument abgebildet. Die rote Stahlkonstruktion ist die optische Bank, auf der sich der zweidimensional ortsauflösende Detektor bewegen kann. Es stehen zwei verschiedene Detektoren zur Verfügung, ein ortsauflösender Multi-Wire-Proportional Zähler (MWPC-Detektor), der vorzugsweise für ASAXS-Experimente benutzt wird, und eine ortsauflösende CCD¹ Kamera (MarResearch; Mar165), die für GISAXS-Experimente benutzt wird. Um den Streuvektorbereich für die jeweilige Fragestellung zu optimieren, kann der Detektor-Probe-Abstand kontinuierlich, bei Aufrechterhaltung des Vakuums, variiert werden. Dieses wurde durch eine innovative Membranbalg-Lösung realisiert. Es lassen sich Abstände von 0.78-3.78 m realisieren.

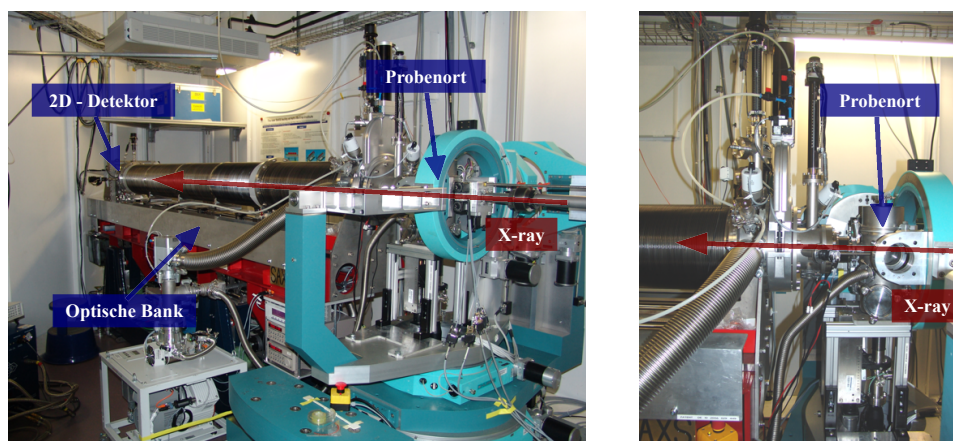


Abbildung 5.2: Fotos vom SAXS-Instrument in Messposition direkt hinter dem Diffraktometer (Teile in Farbe cyan). Aufgebaut ist die Vakuum-Probenkammer für (A)SAXS-Messungen.

¹Engl.: Charge Coupled Device

5.2 Instrumentelle Erweiterungen

5.2.1 Entwicklung einer Fotodiode im Primärstrahlabsorber

Für die präzise Messung der Transmittanz einer Probe, die für die korrekte Datenreduktion und Kalibrierung auf differenzielle Streuquerschnitte benötigt wird, gibt es zwei unabhängige PIN-Dioden, die einzeln hinter der Probe in den Strahlengang positioniert werden können. Eine simultane Messung der Transmittanz und der Kleinwinkelstreuung ist somit nicht möglich. Insbesondere für *in situ* Messungen ist es nötig, beides simultan zu messen, um kürzere Messzyklen zu realisieren. Aus diesem Grund sowie einer potenziellen zusätzlichen Strahlanalysetechnik wurde ein Konzept entwickelt, eine PIN-Diode in den Primärstrahlabsorber zu integrieren. Der Primärstrahlabsorber befindet sich immer direkt vor dem zweidimensionalen ortsauflösenden Röntgendetektor (siehe Abb. 5.1). Es wurde eine PIN-Diode (3 mm im Durchmesser) in einen Zylinderkörper (bestehend aus einer $\text{Pb}_{40}\text{Sn}_{60}$ Legierung) eingebettet. Der Zylinderkörper wiederum ist mit einer Pb-Folie ummantelt. Dieses ist nötig, um eventuell entstandene Fluoreszenz im Inneren des Zylinderkörpers zu absorbieren (siehe Abb. 5.3). Hinter dem Zylinderkörper wurde eine 10 x 10 mm und 2 mm dicke Cd-Platte angebracht, um eventuelle Fluoreszenz und den direkten Primärstrahl zu absorbieren. An der Vorderfläche des Primärstrahlabsorbers ist ebenfalls ein 8 x 8 mm und 2 mm dicke Cd-Platte angebracht. Dies war nötig, da bei einer minimalen Neigung des Elementes sowie bei Röntgenenergien oberhalb der Bleiabsorptionskanten (13 keV) Fluoreszenz auftrat, die den Streuuntergrund des SAXS-Instrumentes erhöht hat. Als Signalleitungen wurden 250 μm dicke mit Kapton isolierte Drähte verwendet, die über eine LEMO-Verbindung aus dem Vakuum geführt werden. Die Signale werden unmittelbar mit einem FEMTO-Verstärker um bis zu 10 Größenordnungen verstärkt und anschließend in eine Frequenz übersetzt, die von einer Zählerelektronik für den Steuerrechner zugänglich gemacht wird.

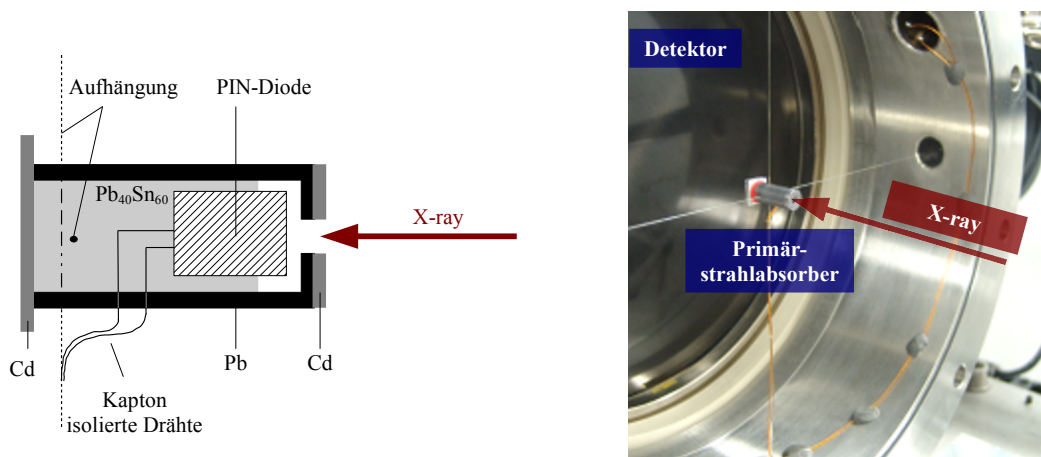


Abbildung 5.3: Neu entwickelter Primärstrahlabsorber mit einer PIN-Diode in der Mitte. Diese Konfiguration erlaubt die simultane Messung der Transmittanz und der Kleinwinkelstreuung einer Probe, welches insbesondere für *in situ* Experiment von Interesse ist. Links: Skizze des Primärstrahlabsorbers; Rechts: Foto.

5.2.2 Entwicklung eines neuen Fast-Shutters

Im Strahlanalysebereich des Messplatzes (siehe Abb. 5.1) befindet sich ein Fast-Shutter im UHV-Bereich des Strahlrohres. Dieser ist nötig, um den Röntgenstrahl binnen weniger Millisekunden zu unterbrechen. Insbesondere beim Betrieb der CCD-Kamera ist dieses unumgänglich. Der zuvor eingebaute Fast-Shutter, an derselben Stelle, basierte auf einer magnetischen Drehkopplung zwischen UHV-Bereich und dem Nicht-Vakuumbereich.

Der neue entwickelte Shutter basiert auf einer pneumatischen Lineardurchführung (Firma: Festo), welche Membranbalg gedichtet ist. Der maximal erlaubte lineare Verstellweg wurde begrenzt, um schneller Öffnungs- und Schließzeiten zu realisieren. Des Weiteren wird der Membranbalg durch den kürzeren Verstellweg weniger stark belastet, wodurch die Lebensdauer von 10000 Zyklen auf mehr als 1000000 Zyklen ansteigen sollte (Aussage der Firma Festo). Die Pneumatikzylinder werden mit einem Druck von 4 Bar betrieben. Im Inneren befindet sich eine 2 mm dicke Bleifolie, welche den Röntgenstrahl im geschlossenen Zustand absorbiert. Um die Öffnungs- und Schließzeiten zusätzlich zu erhöhen bzw. zu erniedrigen gibt es zwei dieser Durchführungen, jeweils eine von beiden Seiten. Dadurch verringert sich die Schließzeit des Fast-Shutters, welche zur Zeit bei weniger als 10 ms liegt. Außerdem verdoppelt sich die Bleidicke, welche den intensiven Röntgenstrahl absorbieren muss. Abbildung 5.4 zeigt Fotografien des eingebauten Fast-Shutters im UHV-Bereich des Strahlanalysebereiches des 7T-MPW-SAXS-Messplatzes. Weiterhin sind in Abb. 5.4 zwei Aufnahmen vom Inneren des Fast-Shutters dargestellt. Eine Aufnahme im offenen und eine im geschlossenen Zustand. Die Ansteuerung der Pneumatikzylinder erfolgt über eine WAGO-Steuerung, die mit einer Ethernet-Leitung mit dem Steuerrechner vernetzt ist. Vorteil der WAGO-Steuerung ist, dass diese schnell und einfach in bestehende Software eingebunden werden kann. Zusätzlich zur Ansteuerung des Fast-Shutters werden jeweils zwei Endschalter ausgelesen, wodurch eine genaue Statusabfrage, in der Steuersoftware des SAXS-Instrumentes, ermöglicht wird.

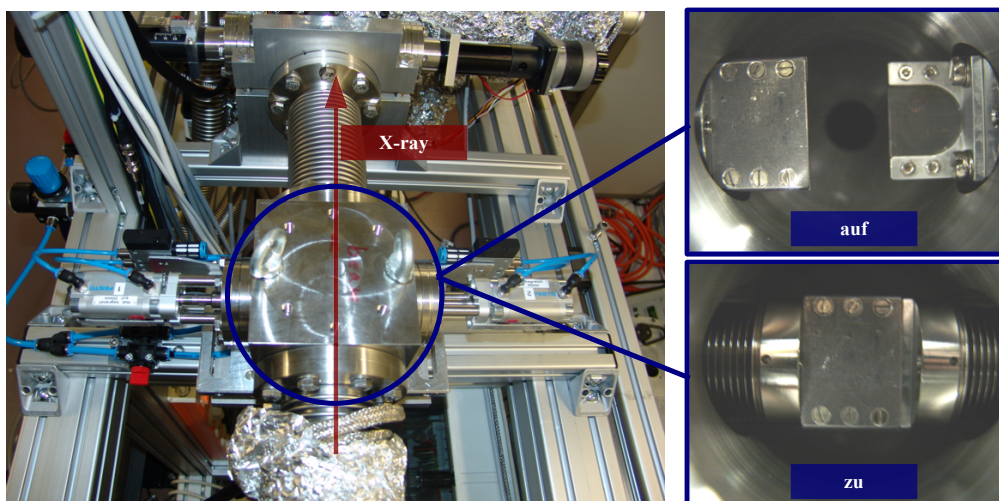


Abbildung 5.4: Fotos des neu entwickelten Fast-Shutters eingebaut im UHV-Bereich des Strahlanalysebereiches des 7T-MPW-SAXS-Messplatzes. Rechts: Aufnahmen im offenen und geschlossenen Zustand.

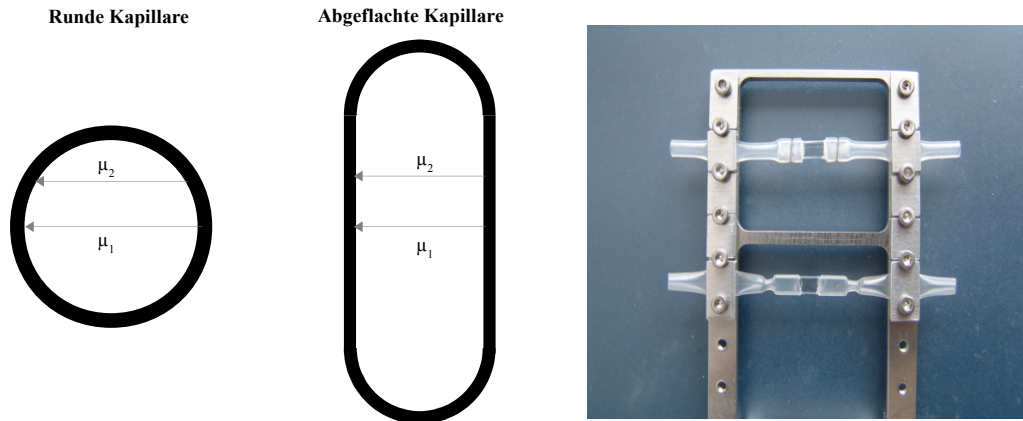


Abbildung 5.5: Dargestellt sind die Querschnitte der Glaskapillaren, runde und abgeflachte Variante. Rechts: Foto des neuen Flüssigkeitsprobenhalters montiert auf dem Standard SAXS-Probenhalter des SAXS-Instruments.

5.2.3 Entwicklung von Flüssigkeitsprobenhaltern

Für die Kalibrierungsmessungen der Streustandards (Feststoffe) ist es nötig, SAXS-Messungen von Flüssigkeiten durchzuführen (z. B. Wasser, Ethanol, ...). Diese Kalibrierungsmessungen müssen mit besonders hoher Qualität durchgeführt werden, was wiederum bedingt, dass die Flüssigkeiten in der Vakuumprobenkammer gemessen werden müssen. Eine Messung an Luft würde einen zu hohen Streuuntergrund zur Folge haben, wodurch die Qualität der Messungen deutlich verschlechtert wird. Für SAXS-Messungen von Flüssigkeiten wurden bisher am 7T-MPW-SAXS-Messplatz vorzugsweise runde Kapillaren (Firma: Müller und Müller OHG) mit einem Durchmesser von 1.0 bzw. 2.0 mm, einer Länge von 80 mm und einer Wandstärke von $10\text{ }\mu\text{m}$ verwendet. Nach dem Befüllen der Kapillaren wurden diese verschlossen und ins Vakuum gebracht. Es hat sich gezeigt, dass es mehrere Probleme mit diesen Flüssigkeitsprobenhaltern gibt:

- Etwa 50 % der Kapillaren waren nicht vakuumdicht.
- Die Krümmung der runden Kapillaren verursachte Reflexionen, bei großen Strahlquerschnitten, die mehrere Größenordnungen intensiver sind als die eigentliche Kleinwinkelstreuung.
- Das durchstrahlte Probenvolumen ist inhomogen, d. h., die Absorption des Röntgenstrahls ist in der Mitte der Kapillare am größten und nimmt zum Rand hin stark ab. Dieser Effekt, verursacht durch die runde Form der Kapillaren, führt zu einer wohldefinierten zusätzlichen Verzerrung der zweidimensionalen Streubilder auf dem Detektor. Diese Verzerrung lässt sich nur näherungsweise nach den Messungen korrigieren.

Aus den genannten Gründen hat sich die Fragestellung ergeben, einen neuen Flüssigkeitsprobenhalter zu entwickeln. Abbildung 5.5 zeigt die geometrische Form des alten sowie des neu entwickelten Flüssigkeitsprobenhalters. Die neuen Kapillaren sind Borsilicatkapillaren der Firma Hilgenberg. Durch die beiden planaren Flächen der Kapillare ist das durchstrahlte Probenvolumen an jeder Stelle gleich, d. h., die Absorption der Röntgenstrahlung ist bei einer homogenen Probe unabhängig vom Ort innerhalb der Kapillare. Des Weiteren verhindern die Flächen eine Reflexion des Primärstrahles, wie es bei den runden Kapillaren der Fall ist.

Dadurch ist es möglich, eine höhere Primärintensität zu verwenden, was wiederum ein höheres SAXS-Signal und somit eine bessere Statistik der Streukurven zur Folge hat. Um die abgeflachten Kapillaren zu verschließen, wurde auf beiden Seiten ein PE-Schlauch mit dem Glas verklebt. Der PE-Schlauch, mit der Glaskapillare in der Mitte, wird auf dem Standard Probenhalter des SAXS-Instruments fixiert. Hierbei wird der PE-Schlauch geknickt und dann mittels eines Alublechs festgeschraubt. Durch das Knicken des Schlauches ist gewährleistet, dass dieser vakuumdicht ist. Abbildung 5.5 zeigt Aufnahmen des neuen Flüssigkeitshalters. Erste SAXS-Messungen von Wasser in diesen Haltern zeigen keine zusätzliche Verzerrung des Streubildes, wie es bei den runden Kapillaren der Fall war.

5.2.4 Entwicklung eines Ofens für *in situ* ASAXS

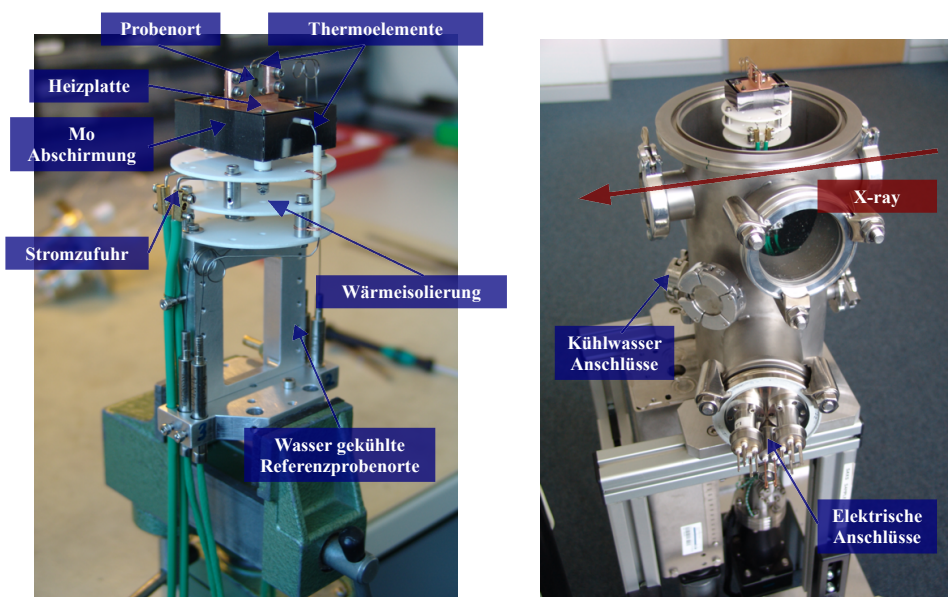


Abbildung 5.6: Fotos des neu entwickelten ASAXS-Ofens für Temperaturen am Probenort von 25-750 °C sowie einer konstanten Temperatur (25 °C) für die Referenzproben (unterer Bereich). Es gibt vier unabhängige Thermoelemente für die Temperaturkontrolle und Temperaturregelung. Im rechten Bild ist der Ofen in die Standardvakuumkammer eingebaut und kann vertikal bewegt werden.

Die Methode der Kleinwinkelstreuung stellt ein ideales Tool zur *in situ* Untersuchung von Nukleations- und Wachstumsprozessen dar. Hierbei ist es nötig, die Proben gezielt zu tempern. Am 7T-MPW-SAXS-Messplatz gibt es einen Hochtemperatur-Ofen (bis 1200 °C), als Leihgabe der Universität Rostock. Dieser hat jedoch einige Nachteile, wodurch *in situ* ASAXS-Experimente nicht optimal durchgeführt werden können. Für ein ASAXS-Experiment ist es zwingend notwendig, die Transmittanz der Probe vor jeder SAXS-Messung zu bestimmen. Dazu ist es notwendig, die Probe kurzzeitig aus dem Strahlengang zu bewegen, was mit diesem Ofen nicht möglich ist. Eine nachträgliche Kalibrierung der Transmittanz führt zu größeren Fehler, wodurch eine quantitative ASAXS-Auswertung erschwert bis unmöglich ist. Des Weiteren ist es notwendig, in einem ASAXS-Experiment, zusätzlich zur eigentlichen Probe, permanent Streustandards sowie die Untergrundstreuung der Anlage mitzumessen. Dieses verlangt ebenfalls, dass die Probe kurzzeitig aus dem Strahlengang bewegt werden muss und die jeweilige Standardprobe in den Strahlengang, wobei die Standardproben konstant auf

Raumtemperatur gehalten werden müssen.

Abbildung 5.6 zeigt ein Foto des neu entwickelten ASAXS-Ofens, welcher für Temperaturen von 20-750 °C ausgelegt ist. Der gesamte ASAXS-Ofen teilt sich in zwei Bereiche. Im unteren Bereich des Halters befinden sich fünf Probenpositionen für die Standardproben. Dieser Bereich des Halters ist wassergekühlt, wodurch die Temperatur konstant auf 25 °C gehalten werden kann. Im oberen Bereich des Halters befindet sich der eigentliche Heizer. Es handelt sich um einen Widerstandsheizer (Bornitrit). Die Probe wird senkrecht zur eigentlichen Heizplatte montiert. Die Wärmeübertragung erfolgt durch Kupferblöcke. Um die Temperatur zu kontrollieren und zu regeln gibt es vier Thermoelemente vom Typ K. Zwei direkt an der Probe, eines direkt in der Heizplatte und eines für die Referenzproben. Zwischen den beiden Bereichen gibt es einen Wärmestrahlung isolierenden Bereich. Der gesamte ASAXS-Ofen ist so konzeptioniert, dass er in die Standard Vakuumkammer des SAXS-Instrumentes eingebaut werden kann (siehe Abb. 5.6 rechtes Bild). Vorteil dieses Konzeptes ist, dass der Probenort motorisiert während eines Messzyklus verändert werden kann, ohne die Temperung zu unterbrechen.

5.3 Kalibrierungen

5.3.1 2D Multi-Wire-Proportional-Zähler (MWPC-Detektor)

Am 7T-MPW-SAXS-Messplatz stehen zwei ortsauflösende Röntgendetektoren zur Verfügung. Eine MAR165 CCD-Kamera sowie ein Multi-Wire-Proportional-Zähler (MWPC-Detektor). Für ASAXS-Experimente ist Letzterer besser geeignet, da dieser ein geringeres Rauschen als die CCD-Kamera aufweist und der Untergrund zudem zeitlich konstant ist, was bei der CCD-Kamera nicht der Fall ist. Die ASAXS-Untersuchungen der Glaskeramik wurden ausschließlich mit dem MWPC-Detektor durchgeführt. André Gabriel [90] und Jules Hendrix [91] geben eine genaue Beschreibung der Funktionsweise von MWPC-Detektoren. Aufgrund von Strahlenschäden im Zentrum des Detektors, verursacht durch zu hohe Röntgenstrahlungsdosen über einen längeren Zeitraum, wurde das Innere des Detektors (die beiden Kathodengitter, das Anodengitter und die Gasmischung) von der Firma Rigaku 2009 erneuert. Infolge dessen mussten die Detektorparameter wie Kathodenhochspannung und Driftspannung neu justiert werden.

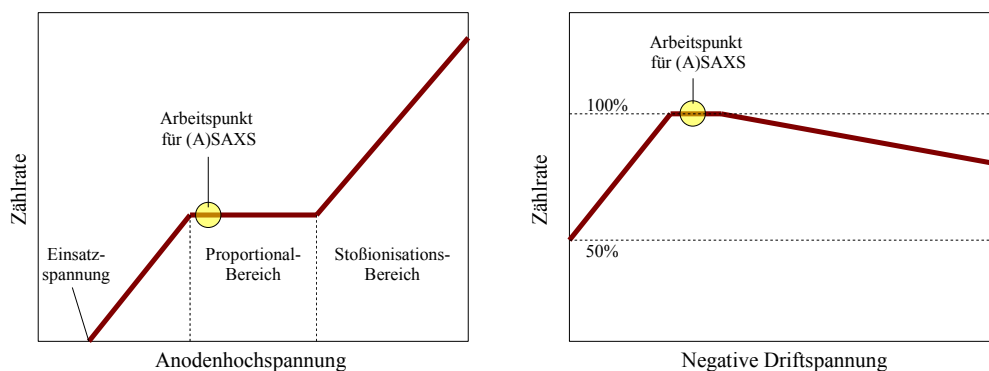


Abbildung 5.7: Links: Idealisierter Verlauf der Zählraten in Abhängigkeit der angelegten Anodenhochspannung bei konstanter Driftspannung. Rechts: Idealisierter Verlauf der Zählraten in Abhängigkeit der angelegten Driftspannung bei konstanter Anodenspannung.

Gas-Delay-Line Detektoren, wie ein MWPC-Detektor, können in verschiedenen Betriebsmodi betrieben werden; dem Proportionalitätsbereich oder dem Stoßionisationsbereich. Für (A)SAXS-Experimente ist es zwingend notwendig im Proportionalitätsbereich zu arbeiten, d. h., die Zählrate muss proportional zur Primärintensität sein, andernfalls lassen sich verschiedene Aufnahmen nicht untereinander vergleichen. Abbildung 5.7 zeigt den charakteristischen Verlauf der gemessenen Pulse in Abhängigkeit der angelegten Anodenhochspannung. Der optimale Arbeitspunkt, im Proportionalitätsbereich, ist im Anfangsbereich des Plateaus, da mit zunehmender Anodenhochspannung der Detektor während der Nutzung schneller an Empfindlichkeit verliert (Alterung). Abbildung 5.7 zeigt zusätzlich den theoretischen Verlauf der gemessenen Pulse in Abhängigkeit der Driftspannung. Die optimale Driftspannung ist am Maximum des Verlaufs erreicht. Höhere Driftspannungen führen zu einer minimalen Erniedrigung der Empfindlichkeit des Detektors und zu einer schnellen Alterung.

Um die optimalen Detektorparameter zu bestimmen, wurde die integrale Zählrate des Detektors einer stark streuenden Probe (Fluoreszenz einer Ni-Folie) in Abhängigkeit von der Anodenhochspannung sowie der Driftspannung gemessen. Hierfür wurden sowohl die integrale Zählrate der Anode als auch die vier integralen Zählraten der Kathoden digitalisiert und aufgezeichnet. Die verwendete Röntgenenergie betrug 8400 eV, um sicherzustellen, dass es ein ausreichend hohes Streusignal auf dem Detektor gibt. Während den Messungen wurde aus Sicherheitsgründen ein größerer Primärstrahlabsorber (14 x 14 mm Cd) verwendet. Des Weiteren wurde darauf verzichtet, die Messung bis in den Stoßionisationsbereich durchzuführen (Zerstörungsgefahr des Detektors).

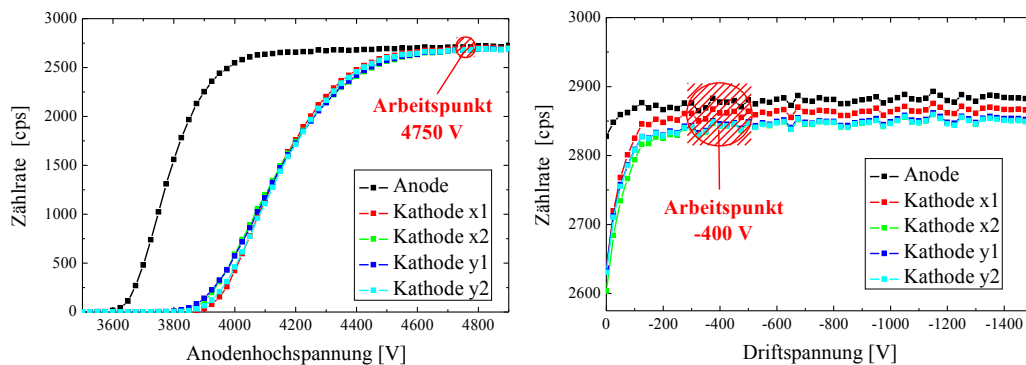


Abbildung 5.8: Links: Abhängigkeit der integralen Zählraten als Funktion der angelegten Anodenhochspannung. Die Driftspannung betrug konstant -400 V. Der neue Arbeitspunkt beträgt 4750 V für die Anodenspannung. Rechts: Abhängigkeit der integralen Zählraten als Funktion der angelegten negativen Driftspannung. Die Anodenspannung betrug 4750 V für diese Messung. Der neue Arbeitspunkt für die Driftspannung beträgt -400 V.

Abbildung 5.8 zeigt die gemessenen und auf den Synchrotron-Ringstrom normierten Zählraten als Funktion der Anodenhochspannung. Während dieser Messung betrug die Driftspannung -400 V. Es fällt auf, dass die Anode bei einer niedrigeren Hochspannung bereits in Sättigung ist im Gegensatz zu den vier Kathoden. Der neue Arbeitspunkt wurde so gewählt, dass alle Kathoden und die Anode deutlich im Plateau-Bereich sind. Die neue Anodenspannung für den MWPC-Detektor beträgt 4750 V.

Abbildung 5.8 zeigt die gemessenen und normierten integralen Zählraten des MWPC-Detektors als Funktion der angelegten negativen Driftspannung. Während dieser Messung betrug die Anodenspannung konstant 4750 V. Es fällt auf, dass alle Zählraten bereits ab

einer Driftspannung von -100 V in Sättigung sind. Aus Sicherheitsgründen wurde der neue Arbeitspunkt für die Driftspannung auf -400 V festgelegt.

Eine weitere Änderung des MWPC-Detektors, die in diesem Zusammenhang durchgeführt worden ist, ist die Inbetriebnahme einer neuen Detektorelektronik [92]. Die neue Elektronik wurde am HZB in einer Kooperation mit JINR in Dubna (Russland) entwickelt und erlaubt neben einer Koinzidenz-Messung der Kathodenpulse mit dem Anodenpuls auch die Auswertung von Doppelereignissen, wodurch die Totzeit des Detektors von 4 μ s auf wenige ns reduziert ist. Mit der neuen DeLiDAQ-Software für diese Elektronik wurden die Delay-Line-Längen der Kathoden wie folgt ermittelt: x-Richtung = 262.8 ns und y-Richtung = 264.0 ns. Für die Implementierung der neuen Detektorsoftware in die Steuersoftware des SAXS-Instruments [93] wurden ein Server und ein Client entwickelt, welche die wichtigsten Kommandos für die Steuersoftware zugänglich machen. Der Server wurde mit der Programmiersprache AutoIt3 [94] für Windows geschrieben. Diese BASIC ähnliche Skriptsprache ermöglicht es, systemnahe Aufgaben unter Windows zu automatisieren (Steuerung grafischer Oberflächen).

5.3.2 Re-Kalibrierung des Streustandards Glassy-Carbon-K

Die Umskalierung der gemessenen relativen Streuintensitäten $I(q)$ als Funktion des Streuvektorbetrags q in differenzielle Streuquerschnitte $d\sigma/d\Omega(q)$ mit der Einheit $\text{cm}^{-1}\text{sr}^{-1}$ erfordert es, zusätzlich zu den zu untersuchenden Proben, Streustandards mit zu messen. Bedingung an diese Streustandards ist, dass der absolute differenzielle Streuquerschnitt bekannt ist. Es wird zwischen den primären und den sekundären Streustandards unterschieden. Von Ersteren kann der Streuquerschnitt über Theorien berechnet werden im Gegensatz zu den Sekundären, welche mittels Experimente kalibriert werden müssen. Flüssigkeiten (Wasser, Toluol, Ethanol, ...) stellen primäre Streustandards dar, da der differenzielle Streuquerschnitt mittels der klassischen Fluktuationstheorie [95] berechnet werden kann. Der differenzielle Streuquerschnitt lässt sich mit folgender Gleichung berechnen

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(q=0) = c \cdot n_e^2 \cdot b_e^2(pkT) \cdot \chi_T. \quad (5.1)$$

Wobei c die Konzentration an Streuobjekten, n_e die Anzahl der Elektronen pro Objekt und b_e der Thomsonfaktor ($b_e = 0.2818 \times 10^{-12}$ cm) ist. Für Wasser bei einer Temperatur T von 297 K, einem Druck von 10^5 Pa und einem χ_T von 4.591×10^{-10} Pa^{-1} [96] ergibt sich ein differenzieller Streuquerschnitt für $q = 0$ von 1.67×10^{-2} $\text{cm}^{-1}\text{sr}^{-1}$ [97].

Ein experimenteller Nachteil dieser Standards ist, dass der differenzielle Streuquerschnitt sehr gering ist (in der Regel kleiner 0.05 cm^{-1}). Infolge dessen werden lange Messzeiten dieser Standards benötigt, um eine ausreichend gute Statistik der SAXS-Streukurven zu gewährleisten. Aus diesem Grund werden sekundäre Streustandards verwendet, wie beispielsweise Glassy-Carbon oder Lupolen. Diese weisen einen um mehrere Größenordnungen höheren differenziellen Streuquerschnitt auf. Des Weiteren lässt sich die zu erwartende relative Intensität dieser Proben durch die Probendicke einstellen. Vorteil dieser Standards ist, dass die gemessenen relativen Intensitäten derselben Größenordnung entsprechen, wie die der eigentlichen Proben. Dies wiederum reduziert den Fehler der Umskalierung der Streukurven der Proben auf differenzielle Streuquerschnitte. Weiterhin reduziert sich die Messzeit der Streustandards im Vergleich zu primären Streustandards, d. h., eine effektivere Ausnutzung der Messzeit ist möglich. Ein Nachteil der sekundären Streustandards ist, dass diese experimentell kalibriert werden müssen.

Für die verwendeten Streustandards (Glassy-Carbon-K mit einer Probendicke von 90 μ m oder 1 mm) des 7T-MPW-SAXS-Messplatzes wurde diese Kalibrierung 2007 mittels des primären Streustandards Wasser durchgeführt. Zu diesem Zeitpunkt wurden runde Kapillaren

Tabelle 5.1: Berechnete Parameter für die Kalibrierung.

H ₂ O	Probendicke (cm)	$I(0)$ (relativ)	Faktor F	$I(0)(\text{cm}^{-1}\text{sr}^{-1})$
Kapillare 1	0.1047 ± 0.0001	23.985 ± 0.489	$6.963\text{e-}4 \pm 2.525\text{e-}5$	0.0167 ± 0.0034
Kapillare 2	0.1027 ± 0.0001	23.185 ± 0.415	$7.203\text{e-}4 \pm 2.513\text{e-}5$	0.0167 ± 0.0030
Kapillare 3	0.1030 ± 0.0002	23.199 ± 0.353	$7.198\text{e-}4 \pm 2.421\text{e-}5$	0.0167 ± 0.0025

für das H₂O verwendet, welche die in Abschnitt 5.2.3 beschriebenen Probleme aufweisen. Aus diesem Grund und als Kontrolle der Langzeitstabilität der sekundären Streustandards wurde die Kalibrierung erneut durchgeführt, diesmal mit den abgeflachten Kapillaren. Um eventuelle zufällig auftretende Fehler während der Kalibrierungsmessungen aufzufinden, wurden drei separate Messungen durchgeführt und später miteinander verglichen. Die Messungen wurden bei einer Röntgenenergie von 12648 eV durchgeführt. Es wurde folgender Messzyklus verwendet:

1. Streuuntergrund (keine Probe im Strahlengang)
2. Glassy-Carbon-K (Probendicke 90 μm)
3. Glassy-Carbon-K (Probendicke 1 mm)
4. H₂O in Kapillare 1 (Messzeit 600 Sekunden)
5. H₂O in Kapillare 2 (Messzeit 600 Sekunden)
6. H₂O in Kapillare 3 (Messzeit 600 Sekunden)
7. Silber-Behanate (notwendig für die q -Achsen-Kalibrierung und zur automatischen Bestimmung des Strahlzentrums)

Der Messzyklus wurde bei zwei Probe-Detektor-Abständen jeweils viermal wiederholt gemessen und während der Datenreduktion gemittelt und zu einer resultierenden Streukurve zusammengefügt. Durch die Wiederholungen des Messzyklus lassen sich jeweilige Messfehler leichter finden und der zu erwartende Fehler der resultierenden Streukurve ist geringer im Vergleich zu einer gleichlang gemessenen einzelnen Streukurve. Die einzelnen SAXS-Kurven wurden bezüglich der Proben Transmission, der Primärintensität, des Streuuntergrunds der SAXS-Anlage sowie der Detektorempfindlichkeit korrigiert. Des Weiteren wurden die zweidimensionalen Streubilder auf eine Kugeloberfläche mit dem Radius gleich dem Probe-Detektor-Abstand projiziert und auf den Raumwinkel normiert. Im Anschluss wurden die isotropen Streubilder zirkular gemittelt, um eindimensionale Streukurven $I(q)$ in relativen Einheiten zu erhalten. Die Streuvektorachse q wurde mittels Silber-Behanate kalibriert.

Abbildung 5.9 zeigt die resultierende Streukurve der Wassermessung in Kapillare 1 (rote Punkte). Wie zu erwarten war, ist die Streukurve nahezu konstant. Die Abweichung bei kleinen q -Werten kann von Verunreinigungen der H₂O Probe stammen. Das konstante Streuniveau wurde angegeglichen (blaue Linie). In Abbildung 5.10 und 5.11 sind die jeweiligen Wassermessungen mit den Kapillaren 2 und 3 dargestellt. Beide Messungen zeigen einen ähnlichen konstanten Verlauf. Nur das ermittelte Streuniveau variiert zwischen allen drei Messungen um einige Prozent. In Tabelle 5.1 sind die ermittelten Werte aufgelistet. Die Ursache für diese Abweichungen ist das unterschiedliche Kapillarvolumen, welches durchstrahlt worden ist. In Table 5.1 sind die jeweiligen Probendicken (Wasser) aufgelistet.

Die Probendicke wurde experimentell mittels der einzelnen Transmissionsmessungen bestimmt. Unter der Annahme, dass der differenzielle Streuquerschnitt von Wasser

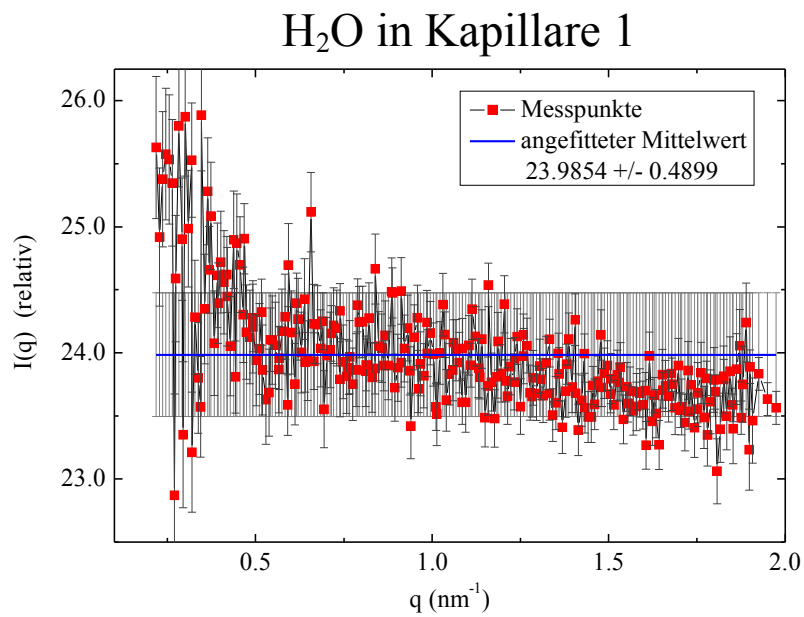


Abbildung 5.9: Dargestellt ist die gemessene und korrigierte SAXS-Streukurve in relativen Einheiten für die Wassermessung in der Kapillare 1 (rote Punkte). Die blaue Linie entspricht dem angeglichenen Mittelwert.

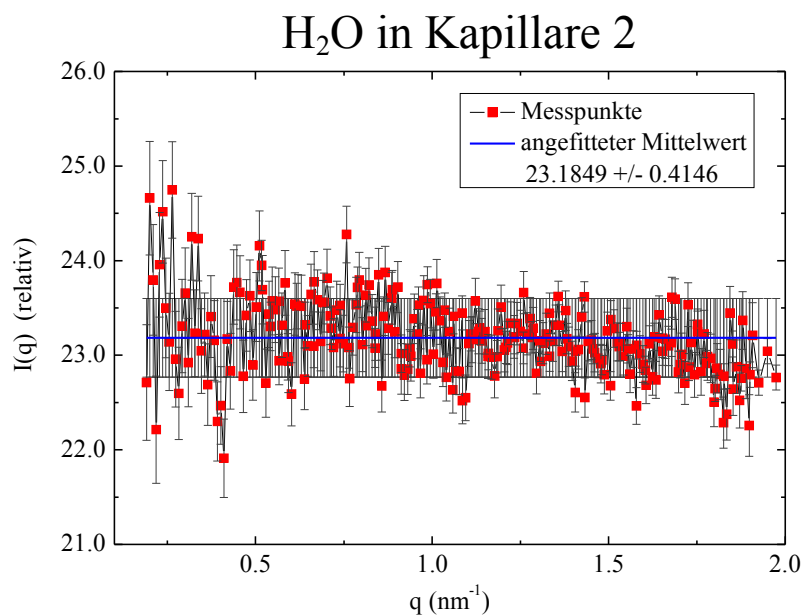


Abbildung 5.10: Dargestellt ist die gemessene und korrigierte SAXS-Streukurve in relativen Einheiten für die Wassermessung in der Kapillare 2 (rote Punkte). Die blaue Linie entspricht dem angeglichenen Mittelwert.

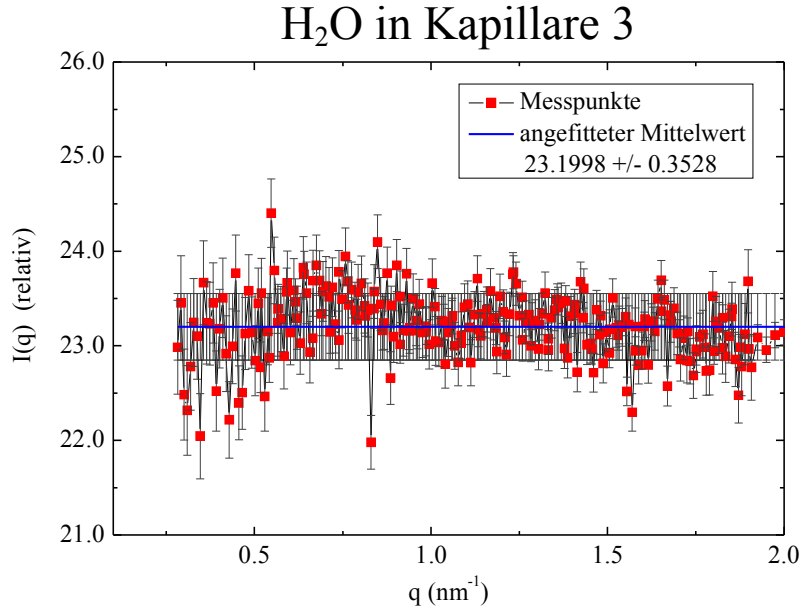


Abbildung 5.11: Dargestellt ist die gemessene und korrigierte SAXS-Streukurve in relativen Einheiten für die Wassermessung in der Kapillare 3 (rote Punkte). Die blaue Linie entspricht dem angeglichenen Mittelwert.

$1.67 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1} \text{sr}^{-1}$ beträgt, konnten Umskalierungsfaktoren für die einzelnen Wassermessungen bestimmt werden, die ebenfalls in Tabelle 5.1 aufgelistet sind. Der Faktor wurde wie folgt ermittelt:

$$F = \frac{\text{berechnetes Streuniveau}}{1.67 \times 10^{-2}} \frac{1}{\text{Probendicke}}. \quad (5.2)$$

Abbildung 5.12 zeigt die auf differentiellen Streuquerschnitt umskalierten Wassermessungen der drei separaten Messungen. Nach der Umskalierung sind die drei resultierenden Streukurven unter Berücksichtigung des Fehlers exakt identisch, was zu erwarten war.

Die Streukurven der Glassy-Carbon-K-Proben wurden mit den berechneten Umskalierungsfaktoren der Wassermessungen multipliziert und anschließend durch die Probendicke der Glassy-Carbon-K-Proben ($90 \text{ }\mu\text{m}$ oder 1 mm) dividiert. Diese Division fügt dem probenunabhängigen Umskalierungsfaktor die eigentlichen Probeneigenschaften wieder zu. In Abbildung 5.13 sind die jeweiligen resultierenden differentiellen Streuquerschnitte der Glassy-Carbon-K-Proben dargestellt. Die drei separat umskalierten Streukurven der Glassy-Carbon-K-Proben ($90 \text{ }\mu\text{m}$ oder 1 mm) sind unter Berücksichtigung des Fehlers identisch. Infolge dessen wurden die drei differentiellen Streuquerschnitte zu einem resultierenden differentiellen Streuquerschnitt gemittelt, wodurch der Fehler wiederum verringert ist.

Als Vergleich ist in Abbildung 5.13 der differentielle Streuquerschnitt der Kalibrierung vom Jahr 2007 dargestellt. Es fällt auf, dass es starke Abweichungen der alten und neuen Kalibrierung der sekundären Streustandards gibt. Im Fall der Glassy-Carbon-K-Probe mit einer Probendicke von $90 \text{ }\mu\text{m}$ fällt diese Abweichung geringer aus als im Fall der 1 mm dicken Glassy-Carbon-K-Probe. Es gibt zwei potenzielle Ursachen für diese Abweichungen:

1. Die alte Kalibrierung wurde mit den runden Kapillaren durchgeführt, welche eine stark orientierte Verzerrung der Streubilder verursacht, welche nicht vollständig nachträglich korrigiert werden kann. Die neue Kalibrierung hingegen wurde mit den abgeflachten Ka-

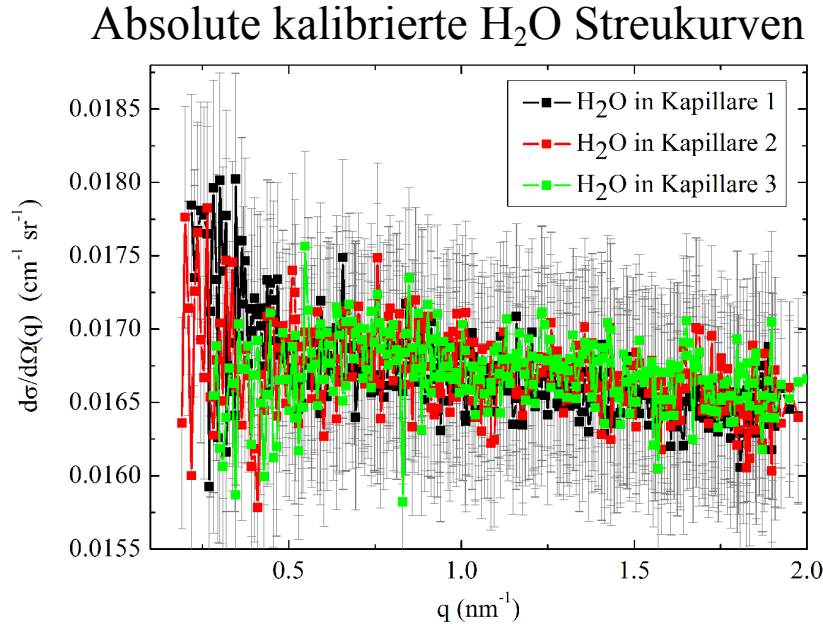


Abbildung 5.12: Dargestellt sind die auf differentielle Streuquerschnitte umskalierten SAXS-Streukurven der drei separat durchgeführten Wassermessungen und Kalibrierung. Das Streuniveau entspricht $0.0167 \text{ cm}^{-1} \text{ sr}^{-1}$. Alle drei Streukurven sind unter Berücksichtigung der Fehlertoleranzen exakt identisch.

pillaren durchgeführt, die diese Verzerrung nicht verursachen. Ein Vergleich der Wassermessungen der alten und neuen Kalibrierung bestätigt dieses, da die Streukurven der Wassermessungen bei der alten Kalibrierung einen stärkeren Anstieg im Gegensatz zu den neuen Messungen aufweisen. Theoretisch sollten die Wassermessungen konstant sein.

2. Die Glassy-Carbon-K-Proben, welche eine wohl definierte Porenstruktur im Nanometerbereich aufweisen, sind nicht langzeitstabil. Mit zunehmender Strahlungsdosis, über einen längeren Zeitraum, können einzelne Poren gesprengt werden, wodurch sich die Größenverteilung der Poren zu immer größeren Poren hin verschiebt. Dieser Effekt ist in Abbildung 5.13 bei der Glassy-Carbon-K-Probe mit einer Probendicke von $90 \mu\text{m}$ zu erkennen. Nach einer Skalierung der neuen Streukurve auf das Niveau der alten Kalibrierung würde die Streukurve der neuen Kalibrierung unterhalb der alten Kalibrierung liegen, insbesondere bei kleinen q -Werten; größere Nanoteilchen (Poren). Der Effekt, dass die Glassy-Carbon-K-Proben nicht langzeitstabil sind, insbesondere bei hohen Strahlungsdosen, die am BESSY II oder der ESRF erreicht werden, wurde ebenfalls von mehreren Wissenschaftlern, beispielsweise dem Messplatzbetreuer der ID01 am ESRF, bestätigt.

Die Umskalierung aller ASAXS-Streukurven auf differentielle Streuquerschnitte in der vorliegenden Arbeit wurde mit den neu kalibrierten sekundären Streuquerschnitten durchgeführt.

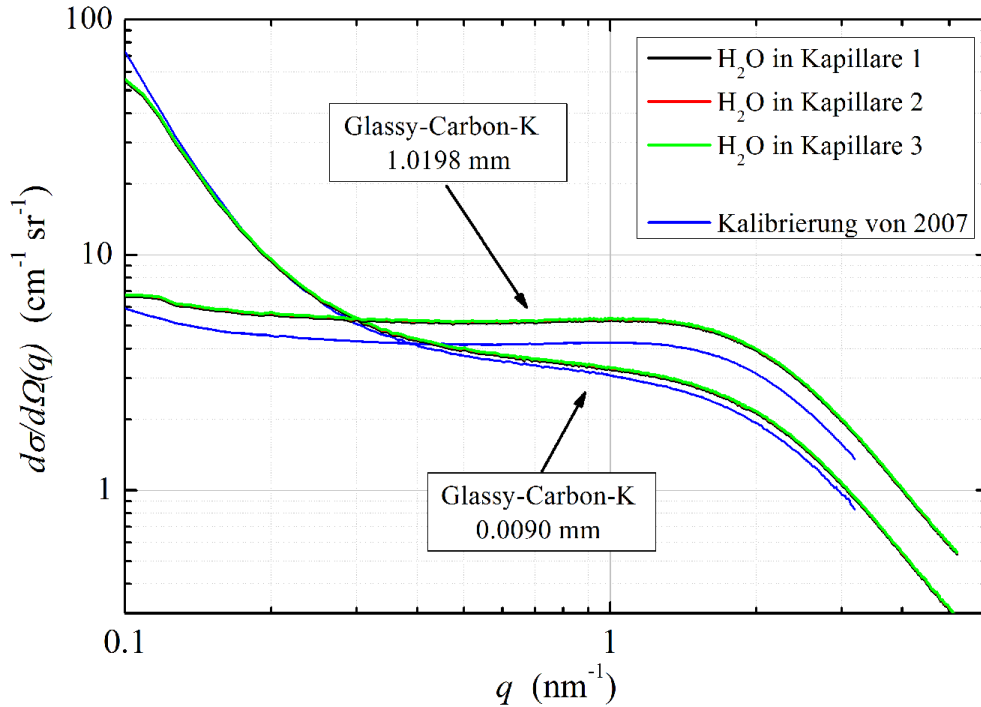


Abbildung 5.13: Dargestellt sind die differentiellen Streuquerschnitte der beiden sekundären Streustandardproben Glassy-Carbon-K mit einer Probendicke von $90\text{ }\mu\text{m}$ bzw. 1 mm . Ein Vergleich der drei separat umskalierten Streukurven zeigt eine nahezu perfekte Übereinstimmung. Ein Vergleich der neuen Kalibrierung mit der aus dem Jahr 2007 zeigt deutliche Abweichungen.

5.4 Software Entwicklungen

5.4.1 Steuerprogramme für automatisierte (A/GI-)SAXS-Messungen

Der 7T-MPW-SAXS-Messplatz wird mit der Software SPEC [93] gesteuert. Eine detaillierte Übersicht über die Vernetzung der einzelnen Hardwarekomponenten ist in der Diplomarbeit [98] zu finden. Das unter Linux laufende Steuerprogramm SPEC ist eine makroorientierte Befehlssprache. Im SPEC gibt es zwei Hierarchien von Makros, die *high-level* und die *low-level* Makros (siehe SPEC Anleitung). Die *high-level* Makros regeln die grundlegenden Prozesse, wie die Kommunikation mit den Detektoren, die Bewegung von Schrittmotoren, etc.. Auf eine detaillierte Auflistung und Beschreibung aller entstandener *high-level* Makros wird an dieser Stelle verzichtet und auf die HZB interne WIKI-Seite² des SAXS-Instrumentes verwiesen. Einige *high-level* Makros rufen zur Laufzeit externe in C/C++ oder Java geschriebene Programme auf, da diese deutlich schneller sind und mehr Möglichkeiten aufweisen. Ein Programm beispielsweise konvertiert die Rohdaten der neuen DeLiDAQ-Elektronik (Dateiformat: *.root; [99]) in binäre zweidimensionale Daten (Dateiformat: *.rootexc). Ein weiteres in C geschriebenes Programm führt direkt nach Beendigung einer SAXS-Messung eine zirkuläre Mittelung der zweidimensionalen Streubilder aus. Dies ermöglicht es, bereits während des Experimentes einen Eindruck über die Qualität der Streukurven zu bekommen, wodurch die Experimente angepasst werden können.

²<https://wiki.helmholtz-berlin.de/saxs/index.php/Spec>

Die *low-level* Makros hingegen sind Befehlszusammenfassungen für nacheinander ablaufende *high-level* Makros. Diese Art von Makros kann von allen Benutzern des SAXS-Instrumentes erstellt und ausgeführt werden. Durch diese Zweiteilung ist das Steuerprogramm SPEC universell und lässt relativ einfach komplizierte Messzyklen zu.

5.4.2 SAXS-Datenreduktionsprogramm (SASREDTOOL)

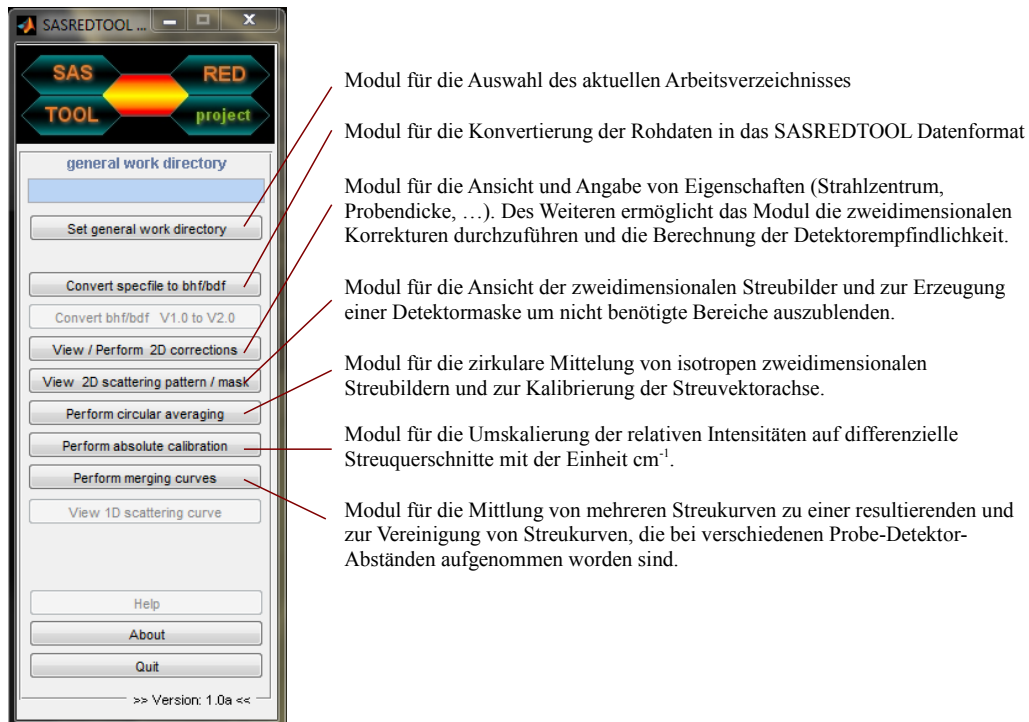


Abbildung 5.14: Screenshot des Hauptprogrammfensters des Datenreduktionsprogrammes SASREDTOOL sowie eine Erläuterung der einzelnen Unterprogramme.

Für die Auswertung der ASAXS-Daten wurde ein Datenreduktionsprogramm entwickelt, um die aufgenommenen Rohdaten des SAXS-Instrumentes in differenzielle Streuquerschnitte zu konvertieren. Das entwickelte Programm wurde in der Software Matlab [100] geschrieben. Vorteil dieser kommerziellen Software ist, dass es viele mathematische Routinen beinhaltet sowie die Möglichkeit bietet, einfach grafische Benutzeroberflächen zu erzeugen. Ein weiterer Vorteil von Matlab ist, dass sich das Programm zu einem ausführbaren Programm kompilieren lässt, welches ohne kommerziell erhältliche Lizenzen lauffähig ist. Weiterhin lassen sich die Programme sowohl unter Windows, Linux als auch Mac benutzen. Die aktuellste Version des entwickelten SAXS-Datenreduktionsprogrammes SASREDTOOL ist 1.0 Alpha. Diese Version befindet sich noch im Teststatus. Eine Anleitung vom SASREDTOOL befindet sich auf der WIKI-Seite³ des SAXS-Instrumentes. Abbildung 5.14 zeigt ein Screenshot des Hauptprogrammfensters des SASREDTOOLs. Das Programm ist modular aufgebaut, d. h., es gibt mehrere Unterprogramme für verschiedene Operationen. Das grundlegende Konzept hinter dem SASREDTOOL sind die Datenformate und deren Handhabung.

³<https://wiki.helmholtz-berlin.de/saxs/index.php/Sas-red-tool>

Es gibt drei verschiedene Dateiformate:

1. *.bhf - sind die sogenannten Headerdateien, welche alle relevanten Informationen zu einer Messung beinhalten (Motorpositionen, Messzeiten, Primärintensität, Transmissionen, Temperaturen, ...).
2. *.bdf - sind die zweidimensionalen Streubilder, wobei in dieser Datei insgesamt fünf Matrizen gespeichert sind (die Rohdaten, die Fehler der Rohdaten, die korrigierten Daten, die Fehler der korrigierten Daten, die unbenutzten Pixel).
3. *.bcf - sind die eindimensionalen Streukurven, wobei sowohl die relativen als auch die differentiellen Streuquerschnitte abgespeichert sind.

Es gibt ein Unterprogramm im SASREDTOOL, welches die bhf und bdf Dateien aus den gemessenen Daten des SAXS-Instrumentes erzeugt. Vorteil dieses Konzeptes ist, dass es ausreicht, die bhf zu kennen, da alle notwendigen Informationen für das SASREDTOOL zur Verfügung stehen. Eine Übersicht der zugrunde gelegten mathematischen Formeln wird in [98] gegeben.

6 Herstellung und Charakterisierung der Oxyfluorid-Glaskeramik

Im folgenden Kapitel wird das untersuchte Probensystem vorgestellt. Hierbei wird auf die Herstellung der Oxyfluorid-Gläser sowie auf deren thermische Nachbehandlung eingegangen. Des Weiteren wird die nachträglich durchgeführte Glas- mit der Synthesezusammensetzung verglichen und Abweichungen diskutiert. Weiterhin wird sowohl die Bestimmung der makroskopischen Probendichte als auch die Probendickenbestimmung erläutert. Letzteres ist für die Kalibrierung der relativen SAXS-Intensitäten auf differenzielle Streuquerschnitte nötig. Die makroskopische Dichte der Proben wird für die entwickelte Auswerterroutine für ASAXS (Kapitel 8) benötigt.

6.1 Herstellung der Oxyfluorid-Glaskeramik

In dieser Arbeit wurde ein Glassystem der Zusammensetzung 21.1 % SiO_2 , 6.5 % B_2O_3 , 7.0 % Al_2O_3 , 21.0 % PbF_2 , 14.3 % CdF_2 , 11.0 % YbF_3 , 0.5 % ErF_3 , 11.0 % PbO , 7.6 % CdO (mol %) untersucht (Synthesezusammensetzung). Dieses Glassystem bildet Nanokristalle, bei einer geeigneten Temperung des Grundglases bei Temperaturen oberhalb der Glastransitionstemperatur T_G [101]. Das Grundglas wurde am Otto-Schott-Institut (Universität Jena) von Dipl.-Chem. Roman Wurth im Schmelzverfahren hergestellt. In Kapitel 3.1.2 wurde diese Methode erläutert. Die eingesetzten Ausgangsstoffe wurden käuflich erworben und ohne zusätzliche Behandlungen verwendet. In Tabelle 6.1 ist eine Auflistung der Ausgangskemikalien und deren Hersteller sowie Reinheit angegeben. Für die B_2O_3 - und Al_2O_3 -Anteile in der Schmelze wurde Borsäure und Aluminiumhydroxid als Ausgangskemikalien eingesetzt.

Die Schmelze wurde in einem abgedeckten Platintiegel in einem Siliziumcarbidofen erschmolzen. Die abgewogenen Stoffmengen wurden bei rund 900 °C geschmolzen. Die niedrig viskosen Schmelzen wurden dabei mehrmals geschwenkt, um eine gute Durchmischung der Bestandteile zu gewährleisten. Um eine spontane Kristallisation während des Gießvorgangs zu unterbinden, wurde die Glasschmelze auf einen Kupferblock gegossen, d. h. schnelles Abkühlen der Glasschmelze. Die Schmelze wurde bei einer Temperatur von 850 °C gegossen und

Tabelle 6.1: Auflistung der Ausgangsstoffe für die Grundglasherstellung sowie deren Hersteller und Qualität.

		Qualität	Hersteller
Siliziumdioxid	SiO_2	reinst	Fluka
Borsäure	B(OH)_3	p.a.	Merck
Aluminiumhydroxid	Al(OH)_3	reinst	Riedel de Haen AG
Bleifluorid	PbF_2	p.a.	VEB Chemiewerk Nunchritz
Cadmiumfluorid	CdF_2	95.0 %	Fluka
Ytterbiumfluorid	YbF_3	99.9 %	Rhone-Roulenc
Erbiumfluorid	ErF_3	reinst	Rhone-Roulenc
Bleioxid	PbO	reinst	WK Labor- und Feinchemiekalien
Cadmiumoxid	CdO	99.9 %	Alfa Aesar

Tabelle 6.2: Übersicht der durchgeführten Temperungen im Muffelofen.

Probenbezeichnung	Temperatur (°C)	Dauer	Kommentar
S0	-	-	Grundglas
S1	390	2 h	
S2	405	15 min	
S3	405	30 min	Hauptprobe der Arbeit
S4	405	90 min	
S5	405	2 h	für Probendickenbestimmung
S6	405	4 h	
S7	405	8 h	
S8	405	16 h	für Probendickenbestimmung
S9	450	2 h	

anschließend in einem Kühllofen von 400 °C ab langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Das erhaltene Grundglas zeigt eine leichte rosa Färbung, die durch die Eigenfärbung des Erbiumfluorids verursacht ist. Abbildung 6.1 zeigt eine Aufnahme des erhaltenen Grundglases nach dem Abkühlprozess auf Raumtemperatur. Das Grundglas wurde anschließend in mehrere etwa 20 × 20 mm große Stücke zerteilt um Temperversuche durchzuführen.

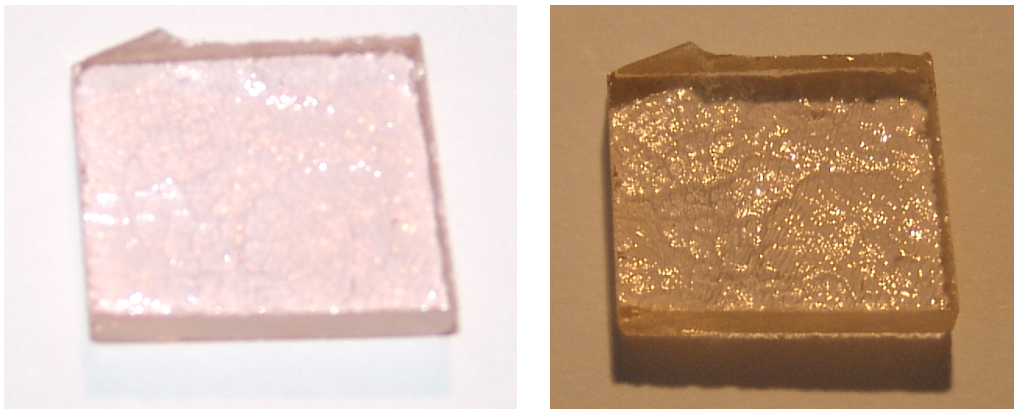


Abbildung 6.1: Aufnahmen eines Teilstücks des erhaltenen Grundglases. Beide Aufnahmen zeigen dieselbe Probe bei unterschiedlicher Ausleuchtung. In der linken Abbildung ist eine leichte rosa Färbung deutlich zu erkennen. In der rechten Abbildung ist die Oberflächenstruktur besser zu erkennen.

Die Temperversuche wurden in einem Muffelofen der Firma Nabertherm durchgeführt, dabei wurde stets der Ofen auf die gewünschte Temperatur vorgeheizt. Nach der Temperzeit wurden die Proben ohne gesteuerte Abkühlung aus dem Muffelofen entnommen. In Tabelle 6.2 ist eine Übersicht über die durchgeführten Temperungen gegeben. Die Probe, welche bei 405 °C für 30 Minuten getempert worden ist, stellt die Hauptprobe dar. Anhand dieser Probe wurde die neue Auswertemethode für ASAXS entwickelt und demonstriert (Kapitel 7 und 8).

Nach den durchgeführten Temperungen wurden die einzelnen Proben, die eine Probendicke von etwa 4 mm zu diesem Zeitpunkt hatten, auf eine für die Kleinwinkelstreuung akzeptable Probendicke herunter poliert. Dafür wurde die optimale Probendicke aus der genannten Synthesezusammensetzung und der Annahme einer makroskopischen Probendichte von 6.28 g/cm³ für die verschiedenen Röntgenenergiebereiche theoretisch berechnet (siehe Abbildung 6.2). In Abbildung 6.2 ist die benötigte Probendicke in μm als Funktion der Transmission

sowie der Röntgenenergie dargestellt. Die optimale Transmission der Proben für Kleinwinkelstreuexperiment beträgt etwa 33 %, was einem μd von eins entspricht, d. h., die Intensität ist auf eins durch e abgefallen. Demzufolge müssten die Proben für Röntgenenergien 8-13 keV eine Probendicke von etwa 15 μm haben. Es wurden mehrere Versuche von den Technikern am Otto-Schott-Institut durchgeführt dies zu erreichen, was nicht gelang. Als Kompromiss wurden die Proben auf eine Probendicke von etwa 30 μm herunter poliert, was einem μd zwischen 2 und 3 entspricht. Für die ASAXS-Messungen bei Röntgenenergie von etwa 26 keV, ist es möglich, zwei identische Proben zu stapeln, um so eine optimale Probendicke zu erreichen.

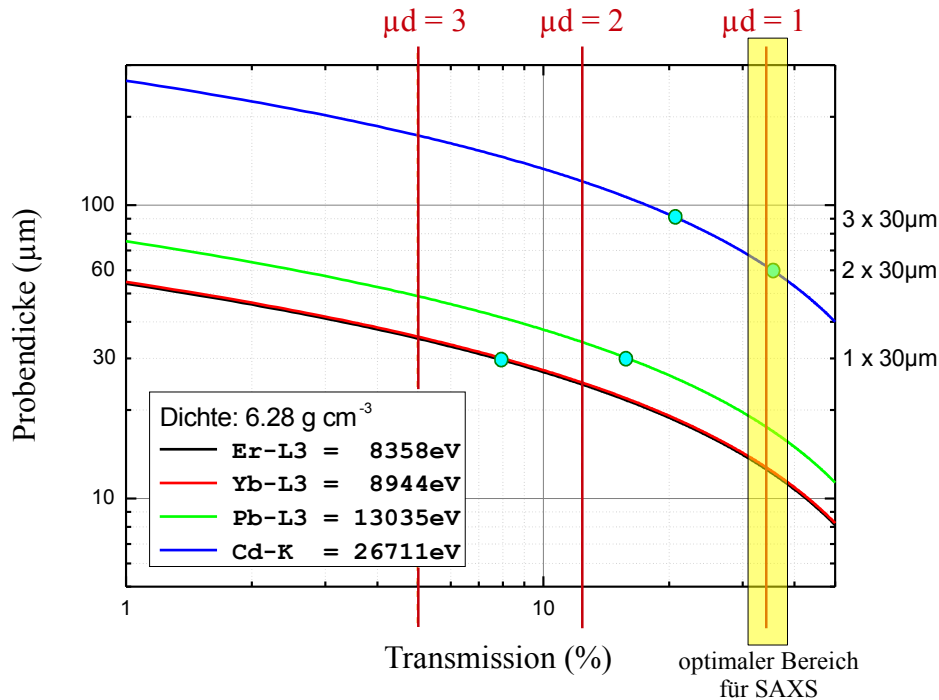


Abbildung 6.2: Dargestellt ist die Abhängigkeit der Probendicke von der Transmission und der verwendeten Röntgenenergie (doppellogarithmische Darstellung). Der optimale Bereich für (A)SAXS-Messung ist bei einer Transmission von 33 %. Die theoretischen Berechnungen basieren auf der Synthesezusammensetzung sowie der Annahme einer Dichte von 6.28 g/cm^3 . Die Proben wurden auf eine Probendicke von 30 μm poliert.

6.2 Zusammensetzungsanalyse des Grundglases

Die Zusammensetzung des hergestellten Grundglases wurde am Central laboratory of Saint-Gobain Spain (Aviles) durchgeführt. Für die Bestimmung der Zusammensetzung wurden drei verschiedene Methoden verwendet, die im Kapitel 4 beschrieben sind. Die Konzentration von Bor wurde mittels Massenspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) bestimmt. Die Methode der ionenselektiven Elektrode (ISE) wurde benutzt, um die Fluorkonzentration zu bestimmen. Die Konzentration der übrigen Elemente wurde mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF) ermittelt. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass die Ermittlung der Borkonzentration einen größeren Messfehler aufweist im Gegensatz zu den anderen Elementen. In Tabelle 6.3 sind die experimentell bestimmten Konzentrationen der Glasanalyse und

Tabelle 6.3: Vergleich der Synthese- und Glasanalysezusammensetzung.

Element	Synthesekonzentration (at %)	Glasanalysekonzentration (at %)
B	4.07	3.25
O	31.63	42.53
F	32.88	25.18
Al	4.38	3.41
Si	6.57	5.16
Cd	6.85	7.01
Pb	10.01	9.77
Er	0.16	0.15
Yb	3.44	3.55

die Synthesekonzentrationen der Elemente der Glaskeramik angegeben. Abbildung 6.3 zeigt den Vergleich der Konzentrationen der Synthese und der Glasanalyse als Balkendiagramm.

Die bestimmten Konzentrationen der Elemente Cadmium, Blei, Erbium sowie Ytterbium entsprechen in etwa der Synthesekonzentration, wohingegen die Konzentrationen der übrigen, vorwiegend Glasmatrix bildenden Elemente, deutliche Abweichungen aufweisen. Die Konzentration an Sauerstoff liegt mit 42.53 at% deutlich über der Synthesekonzentration von 31.63 at%. Die Konzentration von Fluor, Bor, Silizium und Aluminium hingegen liegen unterhalb der Synthesekonzentration.

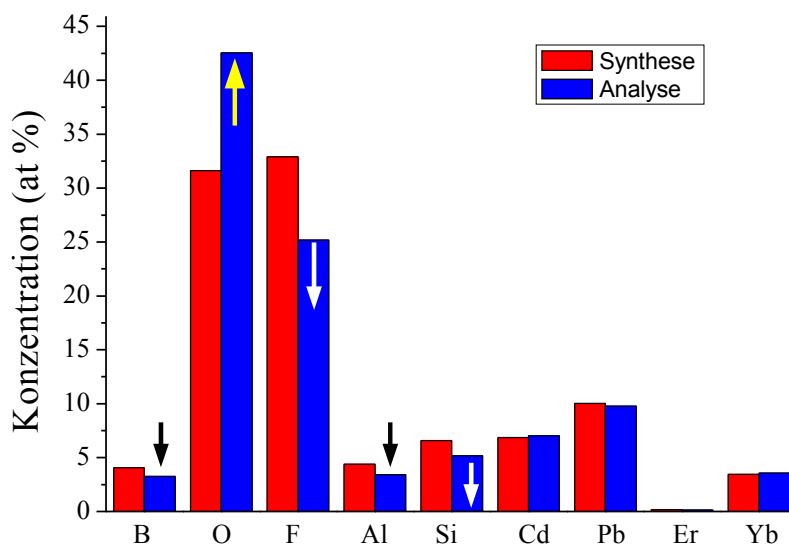
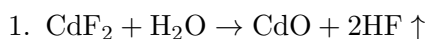


Abbildung 6.3: Dargestellt ist der Vergleich der Synthese- und der Analysekonzentration der Glaskomponenten. Die Pfeile zeigen die Änderung der Konzentration zwischen Synthese und Analyse. Nur die Sauerstoffkonzentration nimmt zu, wohingegen die Konzentrationen von B, F, Al und Si abnehmen. Die Konzentrationen von Cd, Pb, Er und Yb sind nahezu identisch.

Eine mögliche Erklärung dieser Abweichungen können ablaufende chemische Reaktionen innerhalb der Schmelze bei Temperaturen von 900 °C sein. Folgende Reaktionen sind hierbei denkbar:



2. $2\text{CdF}_2 + \text{SiO}_2 \rightarrow 2\text{CdO} + \text{SiF}_4 \uparrow$
3. $3\text{CdF}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{CdO} + 2\text{BF}_3 \uparrow$
4. $3\text{CdF}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{CdO} + 2\text{AlF}_3 \uparrow$
5. $\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{HF} \rightarrow 2\text{AlF}_3 \uparrow + 3\text{H}_2\text{O} \uparrow$

Eine mögliche ablaufende Reaktion ist die Reaktion 1, wobei das Wasser aus der umgebenden Raumluft bezogen wird. Diese Reaktion führt zu einer Umwandlung von Cadmiumfluorid zu Cadmiumoxid sowie zur Bildung von Fluorwasserstoff, der bei Temperaturen oberhalb von 19.5 °C gasförmig ist und aus der Schmelze evaporiert, d. h., die Konzentration in der Schmelze an Fluor nimmt ab und die Konzentration an Sauerstoff nimmt zu. Dieses Verhalten ist in Abb. 6.3 zu erkennen.

Eine weitere Reaktion ist die Reaktion 2 von Cadmiumfluorid mit Siliziumdioxid zu Cadmiumoxid und Siliziumtetrafluorid. Letzteres Reaktionsprodukt liegt im gasförmigen Aggregatzustand vor und wird aus der Schmelze evaporieren, wodurch der Siliziumgehalt reduziert wird. Dieses Verhalten wurde in der Analyse gefunden. Die Reaktion 3 führt zur Bildung von Bortrifluorid, gasförmiger Aggregatzustand, wodurch der Borgehalt der Probe reduziert wird. Reaktion 4 von Cadmiumfluorid mit Aluminiumoxid zu Cadmiumoxid und Aluminiumfluorid könnte ablaufen, allerdings liegt das Aluminiumfluorid im festen Aggregatzustand vor, wodurch sich die Konzentrationen vom Aluminium nicht ändern sollten. Demzufolge wird diese Reaktion sehr wahrscheinlich nicht ablaufen. Das Gleiche gilt auch für die mögliche Reaktion 5, wobei der Fluorwasserstoff das Reaktionsprodukt der Reaktion 1 ist.

Für die entwickelte ASAXS-Auswertemethode wird die Zusammensetzung der Glasanalyse zugrunde gelegt, da es zu große Abweichung zwischen der Synthese und der Glasanalyse gibt.

6.3 Dichtebestimmung der Glaskeramiken für die nanochemische ASAXS-Auswertung

Die Bestimmung der Probendichte der Glaskeramiken in Abhängigkeit von der Temperung wurde am Otto-Schott-Institut in Jena durchgeführt. Die makroskopischen Dichten wurden vom Grundglas und von drei Glaskeramikproben gemessen, die bei 405 °C für 2, 4 und 8 Stunden getempert worden waren. Eine Auflistung der erhaltenen Werte ist in Tabelle 6.4 angegeben. Die Probendichte sinkt mit zunehmender Temperdauer, wobei sich der Prozess mit steigender Temperdauer verlangsamt. Eine mögliche Erklärung für dieses Phänomen ist die einsetzende Kristallisation. Das Grundglas (Probe S0), das nahezu amorph ist, hat eine Dichte von 6.3723 g/cm³. Mit einsetzender Kristallisation entstehen lokal Nanokristallite, die eine höhere Dichte aufweisen sollten. Infolge dessen ist die Dichte der umgebenden Glasmatrix geringer im Gegensatz zum Ausgangsglas. Die gemittelten makroskopischen Dichten der getemperten Proben sind demzufolge geringer. Nach der kompletten Kristallisation der Glaskeramik müsste die Dichte einen konstanten Wert annehmen. Diese Tendenz ist in Abbildung 6.4 zu erkennen, welche die Abhängigkeit der Dichte von der Temperzeit zeigt.

Für die Bestimmung der Probendichte ρ für die restlichen Proben (S2-S4, S8) wurde der Verlauf der gemessenen Dichtewerte als Funktion der Zeit durch eine exponentielle Zerfallsfunktion angeglichen

$$\rho = A \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) + C. \quad (6.1)$$

Tabelle 6.4: Übersicht über die experimentell ermittelten sowie theoretisch berechneten Dichten und deren Standardabweichung der untersuchten Glaskeramiken.

Probe	Dichte (g/cm ³)	Kommentar
S0	6.3723 ± 0.0028	gemessen
S5	6.2937 ± 0.0148	gemessen
S6	6.2877 ± 0.0053	gemessen
S7	6.2841 ± 0.0042	gemessen
S2	6.3529 ± 0.0115	berechnet mit Gleichung (6.1)
S3	6.3378 ± 0.0165	berechnet mit Gleichung (6.1)
S4	6.3042 ± 0.0178	berechnet mit Gleichung (6.1)
S8	6.2847 ± 0.0039	berechnet mit Gleichung (6.1)

Wobei A , C und τ die zu bestimmenden Parameter sind. Der Angleich der Messwerte unter Berücksichtigung der experimentellen Fehler mit Gleichung (6.1) lieferte folgende Parameterwerte: $A = 0.08757 \pm 0.00476$, $C = 6.28473 \pm 0.00385$ und $\tau = 0.99783 \pm 0.59085$. Der Parameter C entspricht der zu erwartenden Dichte der komplett kristallisierten Glaskeramik, d. h. für ausreichend lange Temperzeiten. In Abbildung 6.4 ist das Fitergebnis als Linie dargestellt. Im Rahmen der Messgenauigkeit beschreibt Gleichung (6.1) die beobachteten Dichtewerte. Mit Gleichung (6.1) und den erhaltenen Parametern lassen sich die makroskopischen Dichten der übrigen Proben berechnen (siehe Tabelle 6.4).

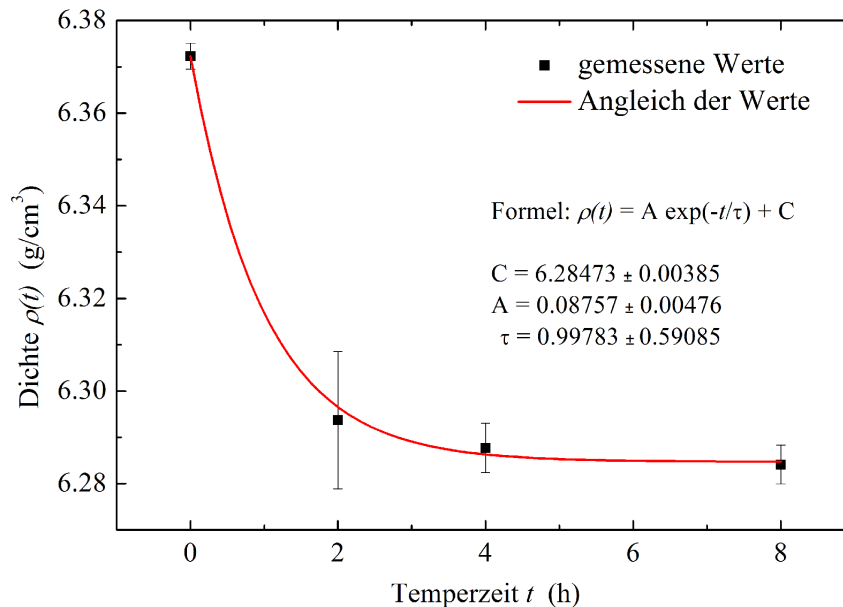


Abbildung 6.4: Dargestellt ist die gemessene makroskopische Probendichte als Funktion der Temperzeit. Die Linie repräsentiert ein Angleich mit einem exponentiellen Abfall der Dichte als Funktion der Zeit.

6.4 Dickenbestimmung der Glaskeramiken für die Kalibrierung der differentiellen Streuquerschnitte

Die exakte Bestimmung der Probendicke stellte aufgrund der sehr fragilen Probenstücke eine experimentelle Herausforderung dar. Die Bestimmung mittels eines Dickenmessgerätes würde die Glaskeramiken zerstören. Ein Rasterkraftmikroskop (*Atomic Force Microscopy*; AFM) für die Probendickenbestimmung konnte nicht verwendet werden, da der zu erwartende Höhenunterschied zwischen Probenoberfläche und Probenaufgabe von 15-40 μm außerhalb des Verstellweges der AFM-Spitze liegt.

Für die Probenbestimmung wurden die Proben S5 und S8 etwa doppelt so dick belassen, wie die übrigen Proben, dadurch war es möglich, die Probendicke mittels eines Dickenmessgerätes der Firma Mitutoyo (Model: ID-F125) zu messen. Die Messungen ergaben eine Probendicke von $73.0 \pm 1.2 \mu\text{m}$ für die Probe S5 und $64.0 \pm 1.1 \mu\text{m}$ für die Probe S8. Die Probendicken der übrigen Proben, welche in etwa halb so dick sein sollten, wurden über Transmissionsmessungen berechnet. Im Folgenden wird diese Berechnung für die Proben S3 und S9 näher erläutert.

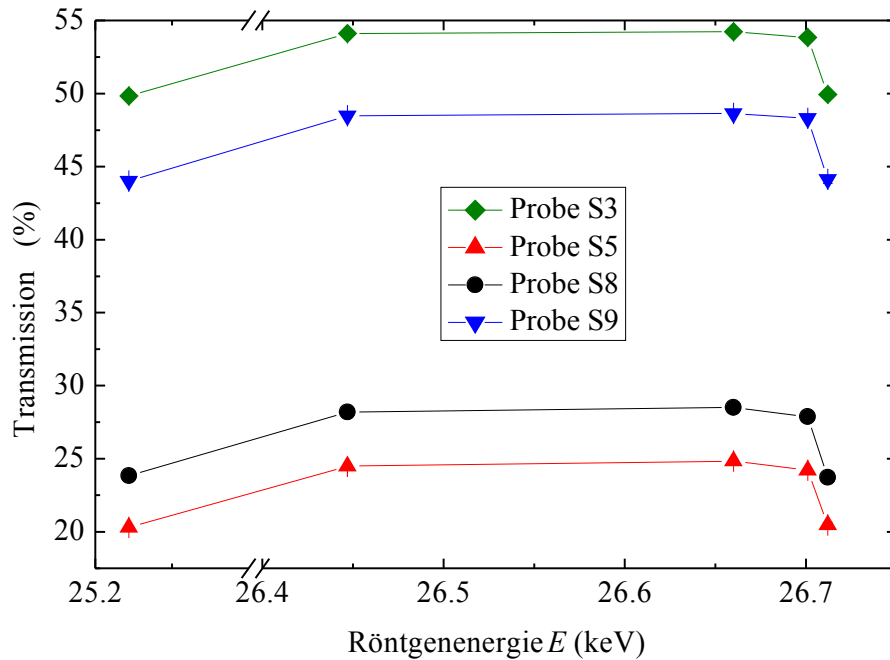


Abbildung 6.5: Darstellung der Transmission als Funktion der Röntgenenergie für die Proben S3, S5, S8 und S9. Die Transmissionen wurden während der ASAXS-Messungen an der Cd-K Absorptionskante gemessen.

Während der durchgeführten ASAXS-Messungen der Proben S3, S5, S8 und S9 wurde für jede Einzelmessung (unterschiedliche Röntgenenergien sowie Wiederholungen der Messzyklen) die Transmission automatisch mitgemessen. Abbildung 6.5 zeigt die gemittelten Transmissionen als Funktion der Röntgenenergie E für die vier Proben. Aus den gemessenen Transmissionen $\tau(E)$ der Proben S5 und S8 konnte unter Berücksichtigung der gemessenen Probendicken d der lineare Absorptionskoeffizient $\mu(E)$ in Abhängigkeit der Röntgenenergie E berechnet werden

$$\mu(E) = -\frac{\ln(\tau(E))}{d}. \quad (6.2)$$

Tabelle 6.5: Übersicht der berechneten linearen Absorptionskoeffizienten $\mu(E)$ für die Proben S5 und S8. In der letzten Spalte ist der Mittelwert aufgelistet.

Energie (keV)	$\mu(E)$ Probe S5	$\mu(E)$ Probe S8	$\mu^*(E)$ Mittelwert
25.222	0.02241 ± 0.00070	0.02185 ± 0.00060	0.02213 ± 0.00046
26.447	0.01978 ± 0.00062	0.01927 ± 0.00053	0.01953 ± 0.00041
26.660	0.01960 ± 0.00061	0.01907 ± 0.00052	0.01934 ± 0.00040
26.701	0.01996 ± 0.00062	0.01942 ± 0.00053	0.01969 ± 0.00041
26.712	0.02248 ± 0.00072	0.02173 ± 0.00061	0.02210 ± 0.00047

Der lineare Absorptionskoeffizient $\mu(E)$ für eine feste Röntgenenergie E sollte für alle Proben gleich sein, unter der Annahme, dass diese dieselbe Zusammensetzung aufweisen. Demzufolge wurde der Mittelwert $\mu^*(E)$ für den linearen Absorptionskoeffizienten $\mu(E)$ aus den beiden Werten von Probe S5 und S8 gebildet. In Tabelle 6.5 sind die ermittelten Koeffizienten aufgelistet. Die Probendicke d der Proben S3 und S9 wurde anschließend unter Berücksichtigung des gemittelten Absorptionskoeffizienten $\mu^*(E)$ in Abhängigkeit der Röntgenenergie E berechnet

$$d(E) = -\frac{\ln(\tau(E))}{\mu^*(E)}. \quad (6.3)$$

Die berechneten Probendicken $d(E)$ für die Proben S3 und S9 als Funktion der Röntgenenergie E ist in Abbildung 6.6 dargestellt. Da die Probendicke $d(E)$ nicht von der Energie abhängen kann, wurde der Mittelwert gebildet. Im Anhang C sind alle berechneten Probendicken für die untersuchten Glaskeramiken und deren Fehler aufgelistet.

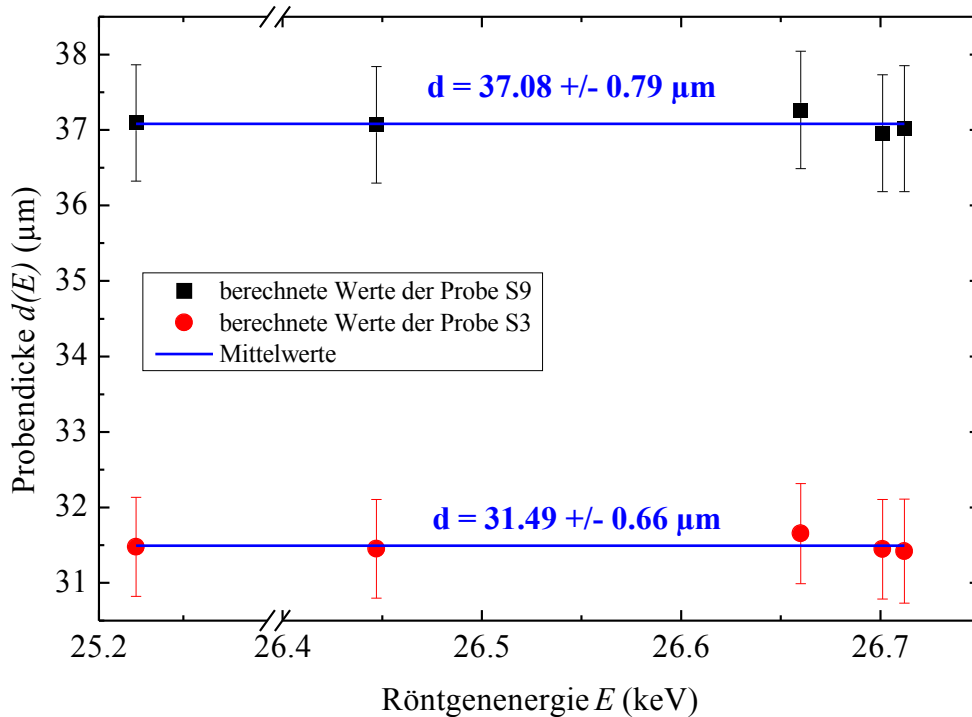


Abbildung 6.6: Dargestellt sind die berechneten Probendicken der Proben S3 und S9 als Funktion der Röntgenenergie. Die blauen Linien repräsentieren den Mittelwert der Probendicken.

7 Experimentelle Ergebnisse der getemperten Glaskeramiken

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der durchgeführten ASAXS-Experimente vorgestellt. Hierbei wird auf die Auswahl der Röntgenabsorptionskanten sowie auf die verwendeten Messplätze eingegangen, an denen die ASAXS-Experimente durchgeführt worden sind. Weiterhin wird eine Übersicht der implementierten (entwickelten) Messsequenzen geliefert und auf die Datenreduktion der gemessenen Daten eingegangen. Im Anschluss daran werden die auf differenzielle Streuquerschnitte kalibrierten Messkurven in der klassischen SAXS-Darstellungsform gezeigt sowie in einer neu entwickelten Darstellungsform für ASAXS-Daten (*A-Plot*). Zusätzlich werden die Ergebnisse der Charakterisierungsmethoden XANES, TEM und XRD vorgestellt und diskutiert.

7.1 Anomale Röntgenkleinwinkelstreuexperimente (ASAXS)

7.1.1 Durchführung der ASAXS-Experimente

Auswahl der Röntgenenergien für die ASAXS-Messungen

An einigen hergestellten Glaskeramikproben (siehe Tabelle 6.2) wurden ASAXS-Experimente sowie Standard SAXS-Messungen durchgeführt. Bei den ASAXS-Experimenten wurde die physikalische Eigenschaft der atomaren Streuamplitude $f(E)$ ausgenutzt, dass diese für Röntgenenergien im Bereich der jeweiligen Röntgenabsorptionskanten der Komponenten energieabhängig ist. Dies wiederum führt zu einer Änderung des zu erwartenden Streukontrastes (siehe Kapitel 2.2). Die atomare Streuamplitude $f(E)$ lässt sich mit folgender Gleichung aus den anomalen Korrekturfaktoren $f'(E)$ und $f''(E)$ sowie der Ordnungszahl Z der Komponenten berechnen

$$f(E) = f_0 + f'(E) + if''(E). \quad (7.1)$$

Hierbei wurde die Näherung ausgenutzt, dass $f_0 = Z$ ist für kleine Streuwinkel ($< 6^\circ$). Nach Gleichung (7.1) ist die atomare Streuamplitude eine komplexe physikalische Größe. In der zugrunde gelegten Theorie des Streukontrastes für die Kleinwinkelstreuung ist das Betragsquadrat von Gl. (7.1) von Bedeutung. Des Weiteren können im Experiment nur reale physikalische Größen gemessen werden. Aus diesen Gründen wurde eine effektive atomare Streuamplitude $f_{eff}(E)$ mit der folgenden Beziehung eingeführt

$$f_{eff}(E) = \sqrt{f(E) \cdot f^*(E)} = \sqrt{f_0^2 + 2f_0f'(E) + f'(E)^2 + f''(E)^2}. \quad (7.2)$$

Vorteil der effektiven atomaren Streuamplitude $f_{eff}(E)$ im Gegensatz zum Realteil von Gleichung (7.1) ist, dass sowohl $f'(E)$ als auch $f''(E)$ berücksichtigt werden. Die Streuamplitude $f_{eff}(E)$ gibt die Anzahl der Elektronen an mit denen die jeweilige Komponente zum Streuprozess beiträgt. In Abbildung 7.1 sind die Verläufe der effektiven atomaren Streuamplituden $f_{eff}(E)$ in Abhängigkeit von der Röntgenenergie E für alle Komponenten der untersuchten Glaskeramik dargestellt. Für die theoretische Berechnung von $f_{eff}(E)$ wurden die tabellierten anomalen Korrekturfaktoren $f'(E)$ und $f''(E)$ nach Cromer und Libermann [21] verwendet.

Die Streuamplituden der leichten Elemente (B, O, F, Al und Si) sind im Energiebereich

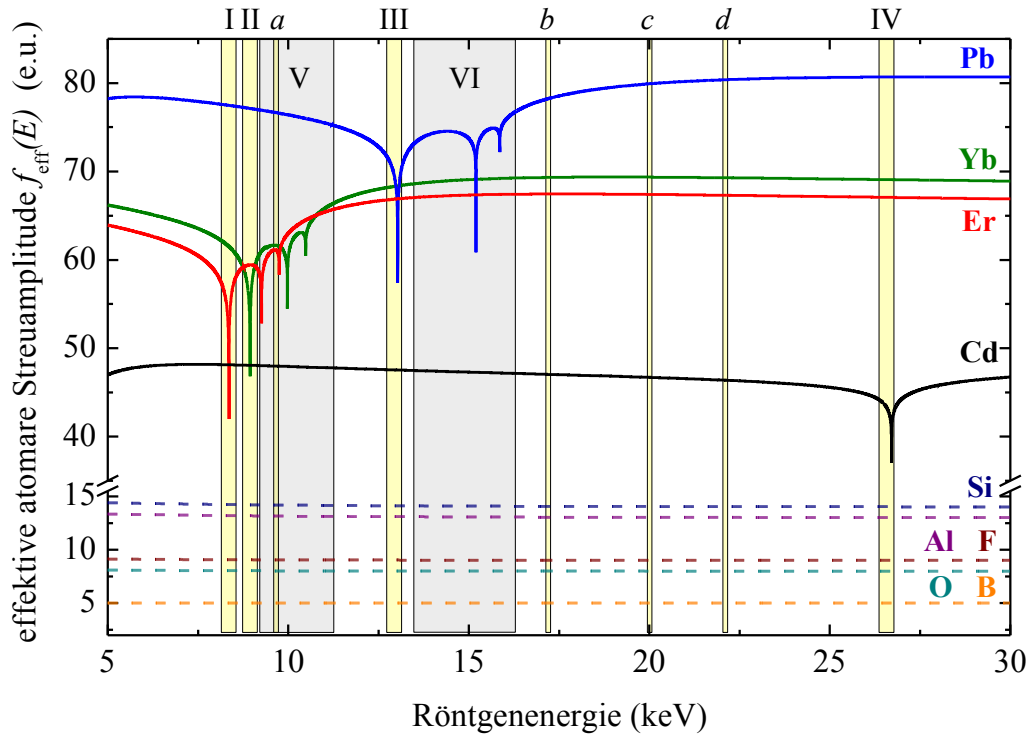


Abbildung 7.1: Darstellung der Röntgenenergieabhängigkeit der effektiven atomaren Streuamplitude $f_{\text{eff}}(E)$ für alle Komponenten der Glaskeramik im Energiebereich 5 - 30 keV. In den gelb unterlegten Bereichen I - IV wurden ASAXS-Experimente und in den Bereichen a - d einfache SAXS-Experimente durchgeführt. In den beiden grau unterlegten Bereichen V und VI wurden nachträglich ASAXS-Experimente durchgeführt, um die abgeleiteten Ergebnisse zu verifizieren.

5 - 30 keV nahezu energieunabhängig. Die Amplituden weisen einen minimalen Abfall über den gesamten Energiebereich auf. Die effektiven atomaren Streuamplituden der schwereren Elemente (Cd, Er, Yb und Pb) zeigen eine starke Röntgenenergieabhängigkeit, insbesondere im Energiebereich der jeweiligen Röntgenabsorptionskanten (Cd-K, Er-L1, Er-L2, Er-L3, Yb-L1, Yb-L2, Yb-L3, Pb-L1, Pb-L2, Pb-L3).

Der gesamte Energiebereich 5-30 keV wurde in mehrere Bereiche unterteilt in denen ASAXS- bzw. SAXS-Messungen durchgeführt worden sind. In den Bereichen I-IV (siehe Abb. 7.1) wurden ASAXS-Experimente durchgeführt. Dabei wurden jeweils SAXS-Kurven bei fünf Röntgenenergien unterhalb der Röntgenabsorptionskante aufgenommen. Die Energien wurden jeweils unterhalb der Röntgenabsorptionskante gewählt, da die Fluoreszenz der Komponente bei diesen Energien unterdrückt ist, wodurch die Statistik der Intensitäten der Kleinwinkelstreuung deutlich besser ist. In den gekennzeichneten Bereichen a-d in Abb. 7.1 wurde jeweils eine SAXS-Messung (eine Energie) durchgeführt. In den beiden grau hervorgehobenen Bereichen V und VI wurden nachträglich ASAXS-Experimente durchgeführt, um das abgeleitete Strukturmodell der Glaskeramik aus den ersten Messungen zu verifizieren, insbesondere die chemischen Zusammensetzungen. Eine detaillierte Übersicht aller Röntgenenergien, an denen gemessen worden war, ist im Anhang A gegeben.

Theoretische Berechnungen des zu erwartenden Streukontrastes in Abhängigkeit von der Röntgenenergie, welcher die Intensität der Kleinwinkelstreuung maßgeblich bestimmt, können an dieser Stelle nicht oder nur unzureichend durchgeführt werden, da der Streukontrast

Tabelle 7.1: Übersicht über die instrumentellen Randbedingungen für die durchgeführten ASAXS-Experimente an den verschiedenen Messplätzen.

	7T-MPW-SAXS (BESSY)	ID01 (ESRF)	B1 (DORIS III)
Optik	Si(111) Doppelkristall monochromator Si- bzw. Rh-Spiegel für die Fokussierung	Si(111) Doppelkristall monochromator Si-, Pt- bzw. Rh-Spiegel für die Fokussierung	Si(311) Doppelkristall monochromator keine fokussierenden Elemente
Vakuum	$< 10^{-4}$ mbar	$< 10^{-1}$ mbar	$< 10^{-4}$ mbar
Probe-Detektor-Abstand	0.6 - 3.8 m kontinuierlich einstellbar	0.5 - 4.0 m kontinuierlich einstellbar	0.935, 1.384, 1.835, 2.735 und 3.635 m feste Abstände
Primärintensitätsdetektor	Ionisationskammer an Luft	Szintillationszähler	Szintillationszähler Ionisationskammer
Transmissionsdetektor	Photodiode	Photodiode	Photodiode
Röntgendetektor	MWPC-Detektor mit 1024x1024 Pixel und einer Ortsauflösung von 207 μm	Princeton CCD-Kamera mit 1242x1152 Pixel und einer Ortsauflösung von 110 μm	MWPC-Detektor mit 256x256 Pixel und einer Ortsauflösung von 800 μm

von den chemischen Zusammensetzungen aller im System vorliegenden Phasen abhängt. Diese sind nicht bekannt, sondern ihre Bestimmung ist das primäre Ziel dieser Untersuchungen. Weiterhin ist die Anzahl der verschiedenen Phasen der Glaskeramik unbekannt. Für die Planung der Kleinwinkelstreuexperimente ist jedoch der effektive atomare Streufaktor hinreichend.

Verwendete ASAXS-Messplätze

Die durchgeführten Experimente wurden auf drei unabhängige ASAXS-Messplätze aufgeteilt. Ein Grund dafür ist die begrenzte Messzeit an Synchrotron-Messplätzen. Die durchgeführten Kleinwinkelstreuexperimente benötigen lange Akkumulationszeiten, um eine hohe Qualität der Streuintensitäten zu gewährleisten. Dieses ist nötig, da die zu analysierenden anomalen Streueffekte im Promille Bereich liegen können. Des Weiteren können gleich durchgeführte Messungen an den verschiedenen unabhängigen Messplätzen miteinander verglichen werden, wodurch potenzielle Fehlerquellen sichtbar werden. Diese Art der Datenvalidierung ist in der Fachliteratur, zum gegenwärtigen Zeitpunkt, kaum diskutiert.

Die Experimente wurden an den drei Messplätzen 7T-MPW-SAXS am BESSY II [88], ID01 an der ESRF [102] und B1 am DORIS III [103] durchgeführt. Eine Auflistung der jeweiligen instrumentellen Randbedingungen für die Experimente ist in Tabelle 7.1 gegeben. Der kritischste Unterschied zwischen den Messplätzen ist der ortsauflösende Röntgenflächendetektor. An der ID01 wurde eine Princeton CCD-Kamera benutzt, wohingegen am 7T-MPW-SAXS sowie an der B1 ein MWPC-Detektor mit Deley-Line-Auslesemechanismus benutzt wurde. Vorteil ei-

nes MWPC-Detektors ist der sehr geringe und langzeitstabile Untergrund des Detektors im Gegensatz zu einer CCD-Kamera. Nachteil ist, dass die MWPC-Detektoren in der Regel eine deutlich schlechtere Ortsauflösung als CCD-Kameras sowie zusätzliche Verzerrungseffekte aufweisen.

Messesequenz der einzelnen ASAXS-Experimente

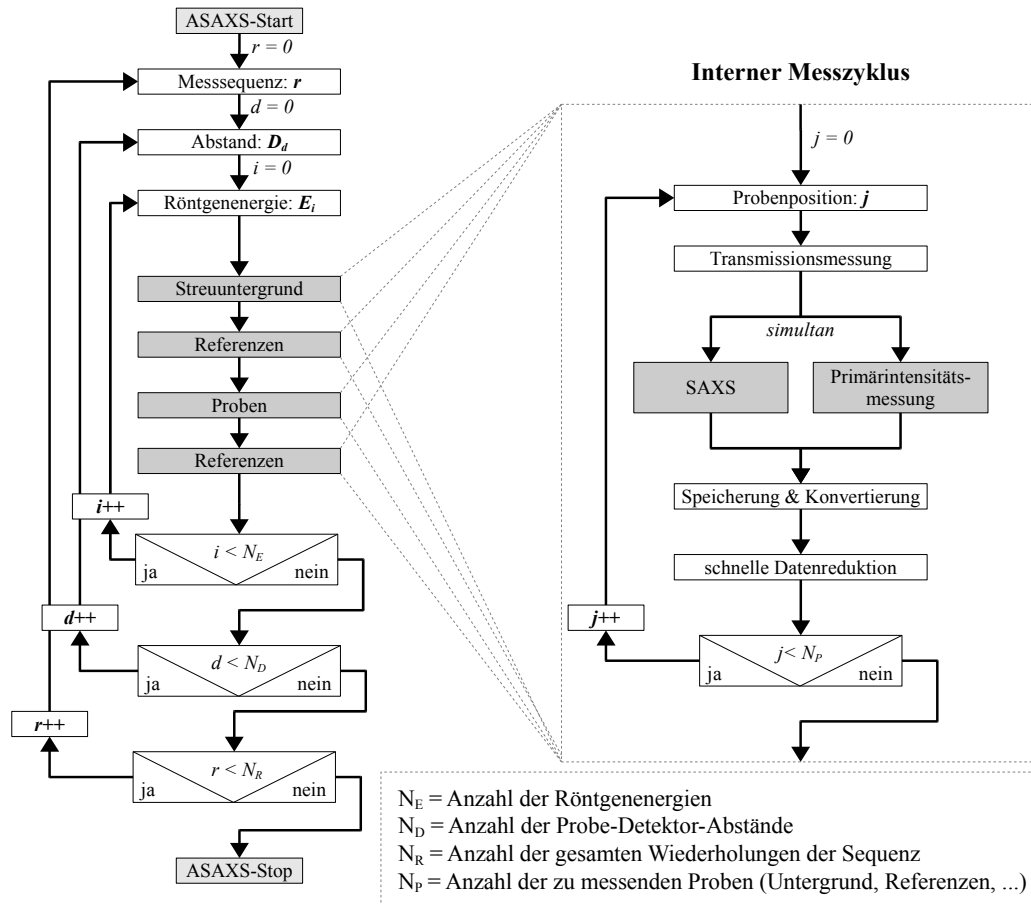


Abbildung 7.2: Dargestellt ist das Flussdiagramm des Messprogramms der durchgeführten ASAXS-Experimente.

Die korrekte Durchführung der Kalibrierung der unabhängig gemessenen relativen Streuintensitäten auf differenzielle Streuquerschnitte (cm^{-1}) bedingt zusätzliche Messungen von Referenzproben sowie der Untergrundstreuung der jeweiligen Anlagen. In Abbildung 7.2 ist ein Flussdiagramm des Messprogramms für ein ASAXS-Experiment verallgemeinert dargestellt. Das Messprogramm ist in einen äußeren sowie einen internen Messzyklus aufgeteilt. Der äußere Zyklus umfasst die Auswahl der Röntgenenergien, der Probe-Detektor-Abstände und die Anzahl der gesamten Wiederholungen des Messprogramms in dieser Reihenfolge, d. h., während eines Zyklus wird erst der gewählte Probe-Detektor-Abstand eingestellt und anschließend alle Messungen (interne Messzyklen) bei allen Röntgenenergien durchgeführt. Hierbei gibt es bis zu vier interne Messzyklen. Die Messung des Streuuntergrunds der jeweiligen Anlage, welcher von den optischen Komponenten des Strahlrohrs abhängt, die Messung der Referenzproben für die Kalibrierung der Streuintensitäten, die Messung der zu untersuchenden Proben

und eventuell weiterer Referenzen, wie beispielsweise Proben für die exakte Bestimmung des Strahlzentrums.

Der interne Messzyklus (siehe rechtes Flussdiagramm in Abb. 7.2) beinhaltet eine Schleife über alle zu messenden Proben des Zyklus. Nach der Auswahl der jeweiligen Probe wird die Transmission der Probe gemessen, dafür wird eine Fotodiode hinter der Probe in den Strahlengang positioniert und die beiden Intensitäten I_1^P (hinter der Probe) und I_0^P (vor der Probe) gemessen. Für die korrekte Berechnung der Transmission aus diesen beiden Intensitäten wird zuvor das Verhältnis der Intensitäten beider Detektoren bei einer Leermessung (keine Probe im Strahlengang) gemessen (I_0^L und I_1^L). Dieses Verhältnis muss per Definition exakt gleich eins sein, sofern beide Detektoren im linearen Messbereich arbeiten, was bei den durchgeführten Messungen der Fall ist. Des Weiteren wird zusätzlich das Eigenrauschen (Dunkelstrom) der beiden Detektoren gemessen (I_0^D und I_1^D). Die Transmission berechnet sich mit folgender Gleichung

$$\tau = \frac{I_1^P - I_1^D}{I_0^P - I_0^D} \frac{I_0^L - I_1^D}{I_1^L - I_1^D}. \quad (7.3)$$

Der Fehler kann mit dem Fehlerfortpflanzungsgesetz berechnet werden

$$\Delta\tau = \sqrt{\left(\frac{\partial\tau}{\partial I_1^P}\right)^2 I_1^P + \left(\frac{\partial\tau}{\partial I_0^P}\right)^2 I_0^P + \left(\frac{\partial\tau}{\partial I_0^L}\right)^2 I_0^L + \left(\frac{\partial\tau}{\partial I_1^L}\right)^2 I_1^L + \dots} \quad (7.4)$$

Gleichung (7.4) gilt nur unter den zusätzlichen Annahmen, dass der Messfehler der einzelnen Intensitäten gleich der Wurzel der Zählrate ist und alle Intensitäten gleich lang gemessen worden sind. Ein Vergleich von mehreren Transmissionsmessungen derselben Probe unter denselben Messbedingungen liefert einen deutlich geringeren Fehler ($< 0.1\%$) für die Transmission als Gleichung (7.4), d. h., die berechneten Fehler mit Gleichung (7.4) stellen den maximal möglichen Fehler dar.

Nach der jeweiligen Transmissionsmessung (siehe Abb. 7.2) werden simultan die Kleinwinkelstreuung der ausgewählten Probe und die integrale Primärintensität gemessen. Die Synchronisation beider unabhängiger Messungen muss besser als $1\ \mu\text{s}$ betragen, um potenziell auftretende Röntgenstrahlschwankungen zu erfassen. Nach der Messung werden die Daten gespeichert und in das für den Messplatz spezifische Datenformat konvertiert. Am 7T-MPW-SAXS- sowie ID01-Messplatz werden die zweidimensionalen Streubilder in einem dem Messplatz spezifischen Binärformat abgelegt. Am B1-Messplatz hingegen liegen die Streudaten in einem ASCII-Format vor. Direkt im Anschluss werden die zweidimensionalen Streubilder zirkular gemittelt, um eindimensionale Streukurven zu erhalten (am B1-Messplatz ist diese Option nicht implementiert). Diese zirkuläre Mittelung stellt eine vorläufige Datenreduktion dar, um bereits während der Messungen einen Eindruck über die Qualität und den Verlauf der Streukurven zu erhalten, um gegebenenfalls das Experiment und die Messstrategie anpassen zu können. Die genauere Datenreduktion, welche in der Regel im Anschluss an ein gesamtes Messprogramm durchgeführt wird, ist im nächsten Abschnitt näher beschrieben. Nach der vorläufigen Datenreduktion wird die nächste Probe im internen Messzyklus ausgewählt, sofern es diese gibt. Ansonsten wird der interne Zyklus verlassen und der externe springt weiter zum nächsten Messpunkt.

Eine Auflistung der untersuchten Proben und Referenzen ist in Tabelle 7.2 gegeben. Nicht alle hergestellten Proben (siehe Tabelle 6.2) wurden mit ASAXS untersucht. Die Proben S3 und S9 wurden an allen Messplätzen untersucht, um die erhaltenen Streukurven miteinander zu vergleichen. An dieser Stelle ist von Interesse, ob alle drei Instrumente gleiche Ergebnisse liefern.

Tabelle 7.2: Übersicht der gemessenen Proben und Referenzen im Detail. Die genauen Probenbezeichnungen sind in Tabelle 6.2 gegeben. Die ASAXS-Messungen an der Probe S3 sind die wichtigsten für die vorliegende Arbeit.

Streuuntergrund	Referenzen	Proben
Leermessungen mit	Glassy-Carbon-K (90 μm)	SAXS, Proben S0-S9
verschiedenen Absorbern	Glassy-Carbon-K (1 mm)	ASAXS, Proben S3 und S9
im Strahlengang	Silber-Beheate	

Datenreduktion der gemessenen Daten

Die aufgenommenen zweidimensionalen Streubilder müssen für eine qualitative sowie quantitative Auswertung zuerst von instrumentellen und geometrischen Verzerrungseffekten befreit werden. Für die gemessene Streuintensität $I_P(x, y)$ einer Probe an der Stelle (x, y) des Flächendetektors ergibt sich folgende Korrekturformel

$$\tilde{I}(x, y) = \left(\frac{I_P(x, y) \cdot T - I_D \cdot t}{\tau_P \cdot I_0^P} - \frac{I_U(x, y) \cdot T - I_D \cdot t}{\tau_U \cdot I_0^U} \right) \frac{1}{S(x, y)} \frac{1}{\Omega}. \quad (7.5)$$

Im Folgenden werden die einzelnen Korrekturschritte näher erläutert.

Totzeitkorrektur

Wie in Kapitel 5.3.2 beschrieben, haben MWPC-Detektoren aufgrund des Auslesemechanismus sowie der Funktionsweise eine endliche Totzeit, innerhalb derer kein weiteres Ereignis detektiert werden kann. Ein globaler Korrekturfaktor T lässt sich mit der folgenden Beziehung bestimmen

$$T = \frac{\alpha}{\sum_x \sum_y I_P(x, y)}. \quad (7.6)$$

Wobei α die Anzahl der detektierten Ereignisse an der Anode des MWPC-Detektors ist. Die beiden Summen in Gl. (7.6) laufen über alle Pixel des Detektors. Für den MWPC-Detektor am 7T-MPW-SAXS-Messplatz beträgt der Korrekturfaktor im Mittel $T = 1.10$, d. h. etwa 10 % Korrektur der Intensitätsverhältnisse. Für CCD-Kameras gibt es diesen Effekt in erster Näherung nicht, wodurch der Korrekturfaktor T gleich eins gesetzt werden kann.

Dunkelstromkorrektur

Der Dunkelstrom des Detektorsystems, d. h. das Signal bei ausgeschaltetem Röntgenstrahl, muss von den gemessenen Intensitäten abgezogen werden. Der Dunkelstrom kann verschiedene Quellen haben: zum einen das durch elektromagnetische Störfelder sowie durch Stromleitungen und Signalverarbeitungselektroniken verursachte elektronische Rauschen, zum anderen können kosmische Höhenstrahlung Ereignisse im Detektor auslösen (diese Art der Störung ist vor allem bei CCD-Kameras festzustellen). Es konnte festgestellt werden, dass der Dunkelstrom für MWPC-Detektoren im Gegensatz zu CCD-Kameras viel geringer und langzeitstabil ist, wodurch der Einfluss der Korrektur auf die Streudaten geringer ausfällt, was wiederum einen geringeren Fehler verursacht.

Der Dunkelstrom wird bei ausgeschaltetem Röntgenstrahl gemessen. Dafür wird eine Aufnahme mit dem Flächendetektor gemacht und anschließend die mittlere Zählrate I_D bestimmt. Für den Abzug des Dunkelstroms von den gemessenen Probenintensitäten wird die Zählrate I_D auf gleiche Messzeit t , wie die Probenmessung, normiert.

Normierung auf gleiche Primärintensität

Aufgrund des zeitlich abnehmenden Synchrotronstroms und des infolge geringeren Röntgenphotonenflusses ist es nötig, die Streuintensitäten auf gleichen Röntgenphotonenfluss zu normieren. Potenzielle Strahlschwankungen verursachen ebenfalls eine Variation des Photonflusses, die bei der durchzuführenden Normierung mit berücksichtigt werden müssen. Die integrale Primärintensität I_0 wird simultan mit den Kleinwinkelstreubildern mitgemessen (siehe Abb. 7.2). Die gemessene Probenintensität $I_P(x, y)$ wird durch die Primärintensität I_0 geteilt.

Normierung auf gleiche Transmission

Die energieabhängige Probenabsorption muss aus den Streuintensitäten eliminiert werden. Die jeweilige Probenabsorption wird durch eine separate Messung bestimmt (siehe Abschnitt 5.1.3). Die Normierung der zweidimensionalen Streubilder auf gleiche Transmission erfolgt durch die Division der Streuintensität $I_P(x, y)$ an der Stelle (x, y) durch die gemessene Transmission τ_P der Probe.

Streuuntergrundabzug

Von der gemessenen und auf Totzeit, Dunkelstrom, Primärintensität und Transmission korrigierten Probenintensität $I_P(x, y)$ muss der Streuuntergrund $I_U(x, y)$ der jeweiligen Anlage abgezogen werden. Hierfür muss dieser ebenfalls auf Totzeit, Dunkelstrom, Primärintensität und Transmission korrigiert sein. Der Streuuntergrund hat verschiedene Quellen: optische Komponenten des Strahlrohrs sowie der Primärstrahlabsorber. Eine weitere Quelle kann der Probenhalter selbst sein; insbesondere bei Flüssigkeiten ist der Streuuntergrund auch von der Glaskapillare mit verursacht.

Korrektur der Detektorempfindlichkeit

Der zweite Term in Gleichung (7.5) berücksichtigt die Detektorempfindlichkeit $S(x, y)$ an der Stelle (x, y) des Flächendetektors. Hierfür wird die korrigierte Intensität der Probe an der Stelle (x, y) des Detektors durch die Empfindlichkeit $S(x, y)$ dividiert. Die experimentelle Bestimmung der Empfindlichkeit $S(x, y)$ ist in [98] beschrieben. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass die Empfindlichkeit $S(x, y)$ im Mittel auf eins normiert ist.

Die Detektorempfindlichkeitskorrektur ist für die MWPC-Detektoren zwingend notwendig (anders als bei der CCD-Kamera), da diese Korrektur das sichtbare Drahtgitternetz der MWPC-Detektoren aus den Streubildern eliminieren muss. Andernfalls würden zusätzliche Verzerrungen in den Streukurven zu sehen sein.

Geometrie- und Verzerrungskorrekturen

Der letzte Term in Gleichung (7.5) berücksichtigt geometrische Verzerrungseffekte. Der Korrekturfaktor Ω korrigiert hierbei zwei verschiedene geometrische Effekte. Zum einen normiert er die Intensität $I(x, y)$ an der Stelle (x, y) auf das Volumenelement, aus dem die gestreuten Röntgenphotonen kommen. Zum anderen projiziert der Faktor Ω die gemessene Intensität des Flächendetektors auf eine Kugeloberfläche mit dem Radius gleich dem Probe-Detektor-Abstand. Der Korrekturfaktor Ω hängt von der Pixelgröße ($pixX$ und $pixY$), dem Strahlzentrum ($cenX$ und $cenY$) und dem Probe-Detektor-Abstand (R) ab. Der Korrekturfaktor $\Omega(x, y, R, pixX, pixY, cenX, cenY)$ ist durch folgende Beziehung gegeben (auf eine Herleitung

wird an dieser Stelle verzichtet)

$$\begin{aligned} \Omega(x, y, pixX, pixY, cenX, cenY) = 4\pi R^2 \{ & \\ \arctan \left(\frac{(-pixX + pixX(x - cenX))(-pixY + pixY(y - cenY))}{R\sqrt{R^2 + (-pixX + pixX(x - cenX))^2 + (-pixY + pixY(y - cenY))^2}} \right) - & \\ \arctan \left(\frac{(pixX + pixX(x - cenX))(-pixY + pixY(y - cenY))}{R\sqrt{R^2 + (pixX + pixX(x - cenX))^2 + (-pixY + pixY(y - cenY))^2}} \right) - & \\ \arctan \left(\frac{(-pixX + pixX(x - cenX))(pixY + pixY(y - cenY))}{R\sqrt{R^2 + (-pixX + pixX(x - cenX))^2 + (pixY + pixY(y - cenY))^2}} \right) + & \\ \arctan \left(\frac{(pixX + pixX(x - cenX))(pixY + pixY(y - cenY))}{R\sqrt{R^2 + (pixX + pixX(x - cenX))^2 + (pixY + pixY(y - cenY))^2}} \right) & \\ \}. \end{aligned} \quad (7.7)$$

Die MWPC-Detektoren zeigen weiterhin Parallaxe-Effekte, welche sich nicht oder nur unter besonderen Randbedingungen nachträglich eliminieren lassen.

Die beschriebenen Korrekturen an den zweidimensionalen Streudaten können mit der entwickelten Software SASREDTOOL (siehe Kapitel 5.4.2) durchgeführt werden. Es gibt zwei zusätzliche Konvertierungsprogramme, um Daten, welche an der ID01 an der ESRF und an der B1 am DORIS III gemessen worden sind, in das entsprechende Datenformat zu konvertieren. Alle aufgenommenen Daten wurden mit dem entwickelten SASREDTOOL korrigiert. Das SASREDTOOL beinhaltet zusätzliche Unterprogramme, um die radialsymmetrischen Streubilder, wie im vorliegenden Fall, zirkular zu mitteln, wodurch eindimensionale Streukurven als Funktion des Betrages des Streuvektors q entstehen. Diese Mittelung wird von den zuvor korrigierten zweidimensionalen Streuintensitäten durchgeführt. Weiterhin beinhaltet das SASREDTOOL ein Unterprogramm, um die relativen Streuintensitäten in differenzielle Streuquerschnitte umzuskalieren. Hierfür wird die Referenzprobe Glassy-Carbon-K benötigt. Eine genaue Beschreibung der zugrunde gelegten Formeln ist in [98] gegeben. Die Kalibrierung der Streuvektorachse q in nm^{-1} wurde mittels Silber-Behenate ($\text{AgC}_{22}\text{H}_{43}\text{O}_2$) durchgeführt [98, 104].

7.1.2 Experimentell gemessene differenzielle Streuquerschnitte

Im folgenden Abschnitt werden die nach Abschnitt 7.1.1 korrigierten differenziellen Streuquerschnitte der untersuchten Glaskeramiken dargestellt. Hierbei werden die differenziellen Streuquerschnitte in einem ersten Unterabschnitt in der klassischen doppellogarithmischen Darstellung sowie in einer modifizierten Variante dargestellt und diskutiert, die auf einer Gewichtung der Intensitätswerte beruht. In einem zweiten Abschnitt wird eine neu entwickelte Darstellungsform für ASAXS-Daten näher erläutert, insbesondere wie die zu sehenden Isolinien (Linien die Messpunkte gleicher Intensität verbinden) zu interpretieren sind.

Diskussion der eindimensionalen differenziellen Streuquerschnitte

In Abbildung 7.3a sind die korrigierten und in differenzielle Streuquerschnitte kalibrierten Streukurven der Proben S2, S3, S4 und S9 in einem doppellogarithmischen Graphen dargestellt (klassische Darstellung der Kleinwinkelstreuintensitäten). Die gezeigten Streukurven wurden mit einer Röntgenenergie von 7880.5 eV aufgenommen. Demzufolge sollten diese Kurven den geringsten Streuuntergrund aufweisen, da die Fluoreszenz der Elemente Pb, Cd, Yb und Er unterdrückt ist.

Der Verlauf der Streukurve der Probe S2 (getempert bei 405 °C für 15 Minuten) zeigt einen deutlichen Anstieg der Intensität bei kleinen Streuvektoren. Dieser Anstieg ist auf große (> 100 nm) Strukturen zurückzuführen, wie beispielsweise Oberflächenrauigkeit der polierten Glasprobe. Bei größeren q -Werten hingegen ist die Streukurve nahezu konstant mit einem leichten Abfall. Die Kleinwinkelstreukurve des ungetemperten Grundglases S0 zeigt ebenfalls einen deutlichen Anstieg der differentiellen Streuquerschnitte bei kleinen Streuvektorbeträgen. Demzufolge kann angenommen werden, dass der Anstieg der differentiellen Streuquerschnitte bei kleinen Streuvektorbeträgen für die getemperten Proben S2, S3, S4 und S9 „nicht“ von den Nanopartikeln verursacht wird, sondern auf andere Streueffekte (Oberflächenrauigkeit, etc.) zurückzuführen ist. Ähnliche Effekte wurden von Tatchev *et al.* [105] für ein anderes Probensystem gefunden. Die Streukurve der Probe S3, welche 30 Minuten getempert worden ist, zeigt einen deutlich anderen Verlauf im Gegensatz zur Probe S2, insbesondere im q -Bereich 0.1 - 3 nm $^{-1}$.

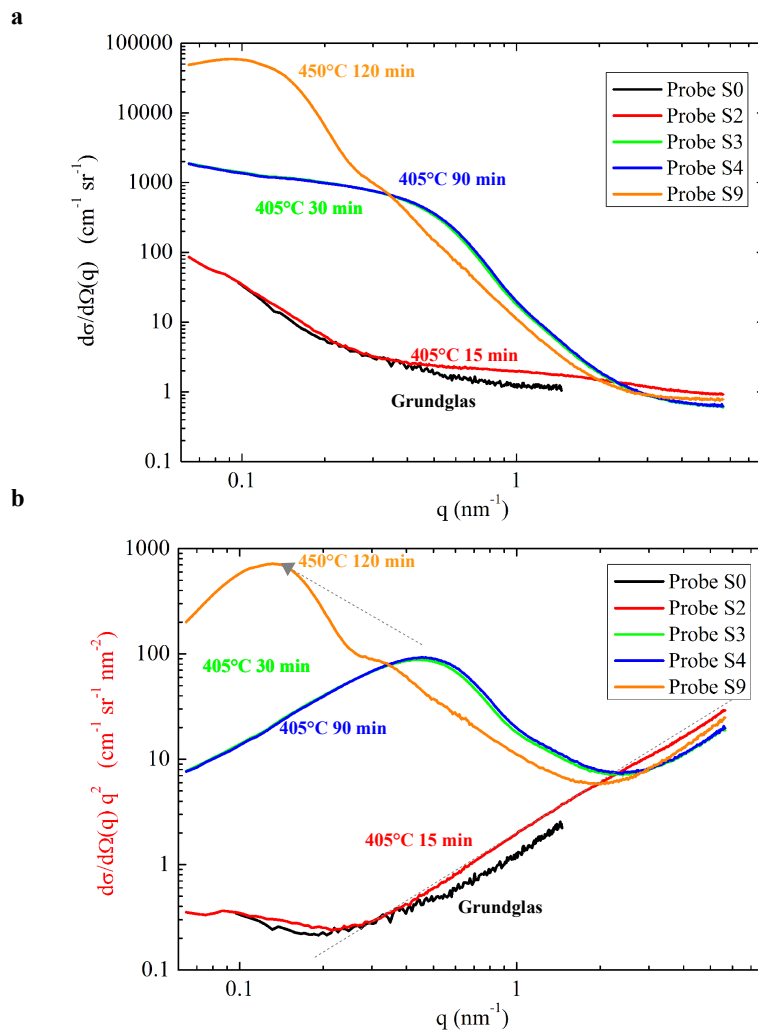


Abbildung 7.3: Dargestellt sind die differentiellen Streuquerschnitte als Funktion des Streuvektors q für die Proben S0, S2, S3, S4 und S9 in einer doppeltlogarithmischen Darstellung. (a) Die klassische Darstellung von $d\sigma/d\Omega(q)$ über q . (b) Darstellung bei der die Streuquerschnitte mit q^2 gewichtet sind. Der Pfeil zeigt die Verschiebung des Maximums mit zunehmender Temperatordauer.

In diesem q -Bereich ist eine Schulter im Verlauf der Streukurve zu erkennen, welche auf wenige Nanometer große Strukturen oder Partikel hinweist. Der Verlauf der Streukurve der Probe S4, welche 90 Minuten bei 405 °C getempert worden ist, ist nahezu identisch mit dem Verlauf der Streukurve der Probe S3. Daraus folgt, dass innerhalb der ersten 30 Minuten die Nanopartikel im Glas entstehen, wobei sich der Prozess eventuell mit zunehmender Temperzeit verlangsamt.

Als Vergleich zu den bei 405 °C getemperten Proben ist in Abbildung 7.3a die Streukurve der Probe S9 dargestellt, welche bei 450 °C für 2 Stunden getempert worden ist. Diese Probe zeigt prinzipiell denselben Verlauf. Die Schulter hat sich zu kleineren q -Werten hin verschoben, was mit einem Wachstum der Nanopartikel erklärt werden kann. Des Weiteren ist die Schulter eher ein Maximum, was ein Indiz für eine mögliche interpartikuläre Wechselwirkung zwischen den Nanoteilchen darstellt. Dieses würde bedeuten, dass sich der Volumenanteil an Nanoteilchen stark erhöht hat. Weiterhin kann dieses auch die um 2 Größenordnungen höheren differentiellen Streuquerschnitte der Probe S9 im Gegensatz zu den anderen Proben erklären.

Die klassische Darstellungsform von Kleinwinkelstreuintensitäten $d\sigma/d\Omega(q)$ als Funktion von q in einem doppellogarithmischen Graphen hat für relativ stark streuende Probensysteme den Nachteil, dass der differentielle Streuquerschnitt $d\sigma/d\Omega(q)$ über mehrere Größenordnungen variiert, wodurch Modulationen der Streukurven nahezu nicht wahrzunehmen sind.

Ähnliche Probleme gibt es auch bei EXAFS-Messungen. Für EXAFS-Spektren $\chi(k)$ wurde deshalb eine Gewichtung des Spektrums mit dem Wellenvektor k , k^2 oder k^3 eingeführt. Ein ähnliches Konzept wird für die gemessenen differentiellen Streuquerschnitte $d\sigma/d\Omega(q)$ adaptiert. Hierfür wird der Streuquerschnitt $d\sigma/d\Omega(q)$ mit q^n multipliziert, wobei n im Bereich von 1 bis 4 liegen kann. Der genaue Wert des Exponenten n hängt vom Verlauf der Streukurve bei großen q -Werten ab. Für die in dieser Arbeit gemessenen Streukurven ist der optimale Exponent $n = 2$. In Abbildung 7.3b sind die identischen Streukurven wie bereits in Abbildung 7.3a dargestellt aber mit der Gewichtung q^2 des differentiellen Streuquerschnittes. Der Verlauf der gewichteten Streukurven zeigt mehr Strukturen als in der klassischen Darstellung, für das hier vorliegende Probensystem.

Die Probe S2 weist ein schwach ausgeprägtes verbreitertes Maximum bei einem q -Wert von 1.5 nm^{-1} auf. In Abbildung 7.3b ist eine graue gestrichelte Hilfslinie eingezeichnet, um dies besser sichtbar zu machen. Das schwache Maximum ist ein Indikator, dass bereits nach einer Temperung von 15 Minuten bei 405 °C Nanoteilchen im Glas existieren. Aus der zu erkennenden Schulter in Abb. 7.3a für die Probe S3 und S4 ist in der gewichteten Abb. 7.3b ein Maximum geworden. Die grauen Pfeile in Abb. 7.3b zeigen die Richtung der Verschiebung des Maximums mit zunehmender Temperdauer an.

Wenn nicht anders angegeben sind alle folgenden differentiellen Streuquerschnitte in der gewichteten Darstellung mit einem Exponenten $n = 2$ dargestellt. Die in Abb. 7.3 dargestellten Streukurven, welche bei einer fest eingestellten Röntgenenergie von 7880.5 eV aufgenommen worden sind, weisen eine deutliche Kleinwinkelstreuung auf, d. h., es gibt Nanometer große Strukturen in den Glaskeramiken, deren Dimension von der Temperdauer abhängt. Mit zunehmender Temperdauer werden die Strukturen größer, was auf Wachstumsprozesse hinweist. Weiterhin lässt sich aus dem Verlauf der Kurven schlussfolgern, dass die Strukturen nicht monodispers sind; vielmehr wird es eine Größenverteilung für die Dimension der Strukturen geben. Wären die Strukturen monodispers, dann müssten mehrere Minima und Maxima zu erkennen sein, wie in Abb. 2.2 dargestellt. Eine quantitative Bestimmung der Strukturparameter, wie Größe und Form der Teilchen, wird im nächsten Kapitel ausführlich diskutiert.

Um die Fragestellung der Zusammensetzung der einzelnen Phasen in der Glaskeramik zu beantworten, ist vor allem die Energieabhängigkeit der differentiellen Streuquerschnitte von Bedeutung. Im Folgenden werden die korrigierten und kalibrierten differentiellen Streuquer-

schnitte der Hauptprobe S3 (405 °C für 30 Minuten) in Abhängigkeit von der verwendeten Röntgenenergie gezeigt und qualitativ interpretiert.

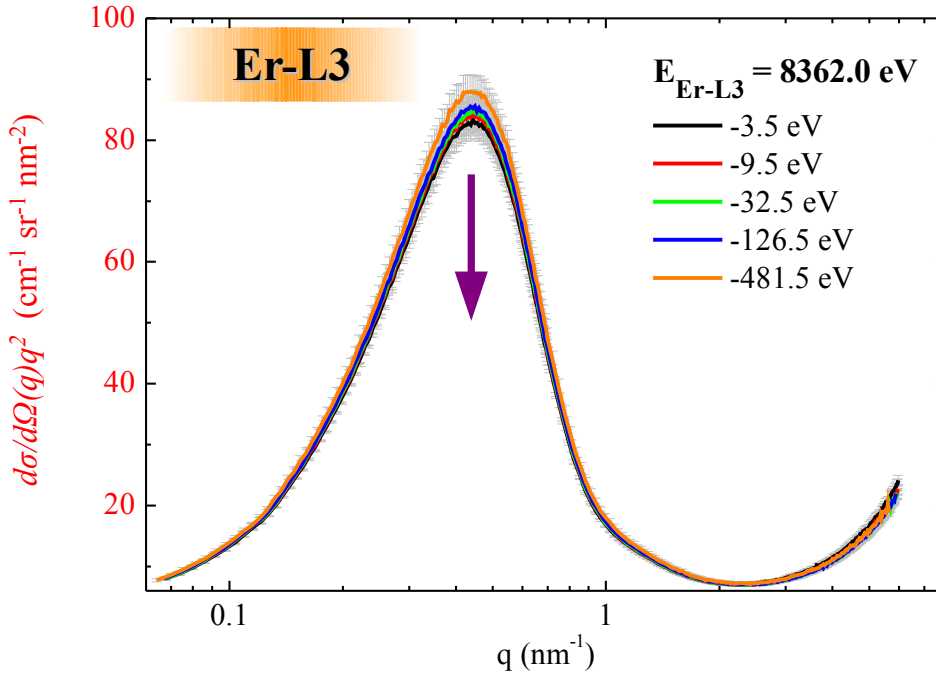


Abbildung 7.4: Dargestellt sind die differentiellen Streuquerschnitte der Hauptprobe S3 in der gewichteten Darstellung für die fünf ausgewählten Röntgenenergien unterhalb der Er-L3 Röntgenabsorptionskante. Der Pfeil gibt die Richtung der Intensitätsänderung mit zunehmender Röntgenenergie an.

In Abbildung 7.4 sind die fünf Streukurven $d\sigma/d\Omega(q)q^2$ als Funktion des Betrags des Streuvektors q dargestellt, welche bei Röntgenenergien unterhalb der Er-L3 Röntgenabsorptionskante aufgenommen worden sind (Energiebereich I in Abb. 7.1). An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass es sich in Abb. 7.4 um einen semi-logarithmischen Graphen handelt, wobei die Abszisse eine logarithmische und die Ordinate eine lineare Skala aufweist. In dieser Abbildung wird der Vorteil der gewichteten Darstellungsform von Kleinwinkelstreuexperimenten sichtbar. Die Streuintensitäten liegen im gesamten zugänglichen Streuvektorbereich innerhalb einer Größenordnung im Gegensatz zur klassischen Darstellung, bei der es mindestens 4 Größenordnungen sind. Die Position des Maximums bei $q \approx 0,45 \text{ nm}^{-1}$ impliziert Strukturen um 25 nm im Durchmesser. Die Intensität des Maximums nimmt mit zunehmender Röntgenenergie stetig ab, wobei die geringste Intensität bei der Röntgenenergie 3,5 eV unterhalb der Energie der Er-L3 Röntgenabsorptionskante ($E = 8362,0 \text{ eV}$) festgestellt werden kann. Diese Abnahme der Intensitäten mit zunehmender Röntgenenergie ist hauptsächlich auf die Energieabhängigkeit der effektiven atomaren Streuamplitude $f_{eff}(E)$ der Er-Atome zurückzuführen, welcher mit zunehmender Röntgenenergie unterhalb der Er-L3 Röntgenabsorptionskante abnimmt (siehe Abb. 7.1). Im Auslaufbereich der Streukurve ($q > 3 \text{ nm}^{-1}$) sind die Intensitäten der fünf Streukurven innerhalb der Fehlertoleranzen identisch.

In Abbildung 7.5 sind die korrigierten und kalibrierten differentiellen Streuquerschnitte der ASAXS-Messung an der Yb-L3 Röntgenabsorptionskante dargestellt (Energiebereich II in

Abb. 7.1). Die Position des Maximums $q \approx 0.45 \text{ nm}^{-1}$ ist identisch mit den Messungen an der Er-L3 Absorptionskante, was zu erwarten ist, da die Position durch die Dimension der Nanopartikel innerhalb der Glaskeramik definiert ist und die Dimension energieunabhängig ist. Die Intensität des Maximums nimmt, genau wie im vorherigen Fall, stetig ab mit zunehmender Röntgenenergie unterhalb der Yb-L3 Absorptionskante. Die Intensitätsvariation zwischen der Röntgenenergie weit entfernt von der Röntgenenergie der Yb-L3 Absorptionskante (orange Linie) und der Energie sehr nahe der Absorptionskante (schwarze Linie) beträgt in etwa 50 % und ist deutlich größer im Gegensatz zu den Messungen an der Er-L3 Absorptionskante, obwohl die Energieabhängigkeit der effektiven atomaren Streuamplitude $f_{\text{eff}}(E)$ in etwa gleich groß ist. Eine Erklärung für diesen Unterschied ist die Konzentration der jeweiligen Atomsorten. Die Konzentration an Yb ist etwa 24-mal so hoch wie die Er Konzentration in der Glaskeramik (siehe Glaszusammensetzungsanalyse Tabelle 6.3). Die Intensitätsänderung ist durch den energieabhängigen Streukontrast definiert, welcher von dem effektiven atomaren Streufaktor und den Konzentrationen der jeweiligen Elemente in einer Phase abhängt (siehe Gleichung (2.13)).

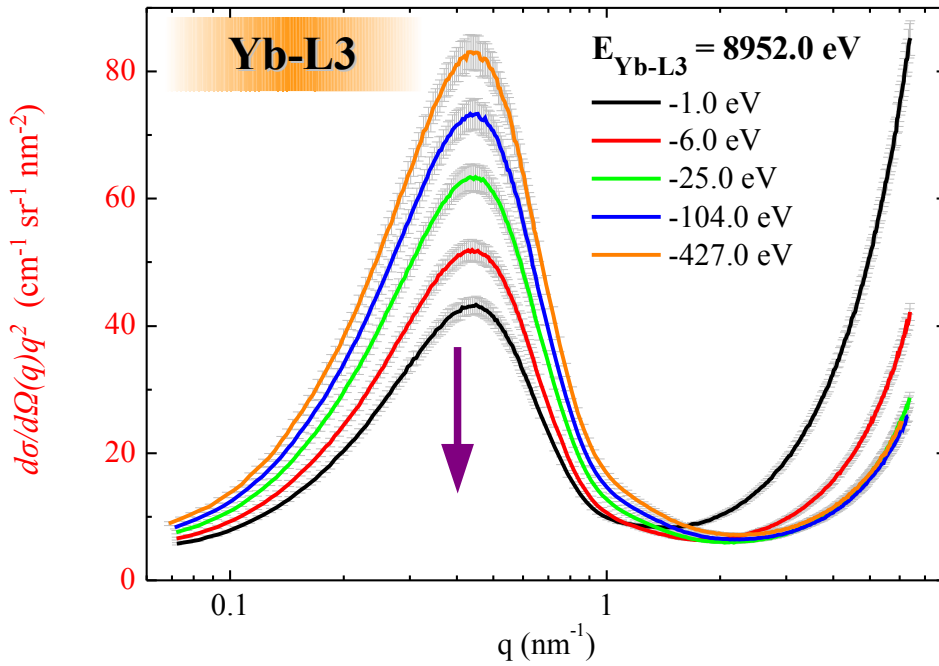


Abbildung 7.5: Dargestellt sind die differenziellen Streuquerschnitte der Hauptprobe S3 in der gewichteten Darstellung für die fünf ausgewählten Röntgenenergien unterhalb der Yb-L3 Röntgenabsorptionskante. Der Pfeil gibt die Richtung der Intensitätsänderung mit zunehmender Röntgenenergie an.

Im Auslaufbereich der Streukurven ($q > 3 \text{ nm}^{-1}$) ist ebenfalls eine Energieabhängigkeit der differenziellen Streuquerschnitte festzustellen, wobei diese nicht stetig zunehmen mit zunehmender Röntgenenergie. Dieser Effekt kann durch resonante Raman-Streuung erklärt werden, welche einige eV unterhalb der Röntgenabsorptionskante kontinuierlich zunimmt. Die höchste Intensität tritt für die Röntgenenergie auf, welche am dichtesten der Energie der Yb-L3 Absorptionskante entspricht. Mit abnehmender Röntgenenergie nimmt die Intensität stark ab

und sollte ab etwa 50 eV unterhalb der Energie der Röntgenabsorptionskante konstant sein, wie in Abb. 7.5 zu sehen. Die Intensität für die Streukurve, welche bei der Röntgenenergie -427.0 eV unterhalb der Energie der Yb-L3 Absorptionskante gemessen worden ist, liegt etwas über der Intensität der beiden Messungen, welche bei Energien -25 eV und -104 eV unterhalb der Absorptionskante gemessen worden sind. Dieser Effekt kann durch eventuell auftretende Fluoreszenz von den Er-Atomen erklärt werden, wobei diese mit zunehmender Energie oberhalb der Er-L3 Absorptionskante abnimmt.

In Abbildung 7.6 sind die Streukurven der ASAXS-Messung an der Pb-L3 Röntgenabsorptionskante dargestellt (Energiebereich III in Abb. 7.1). Der Verlauf ist identisch mit den vorherigen Messungen an Yb-L3 und Er-L3. Die Position des Maximums ist im Bereich der Fehlertoleranzen ebenfalls gleich. Dies bedeutet, dass die q -Kalibrierung der Abszisse für die unterschiedlichen Messplätze die gleichen Ergebnisse produzieren. Die Intensität des Maximums bei $q \approx 0.45 \text{ nm}^{-1}$ nimmt mit zunehmender Röntgenenergie E ab, wobei die Streukurve bei -1985.0 eV (orange Linie) unterhalb der Pb-L3 Röntgenabsorptionskante eine Ausnahme darstellt. Für diese Streukurve gibt es Einflüsse der Yb-L2 und Yb-L1 Röntgenabsorptionskanten auf den Streukontrast sowie auf den Auslaufbereich der Streukurve. Der Effekt der resonanten Raman-Streuung ist deutlich im Auslaufbereich zu erkennen.

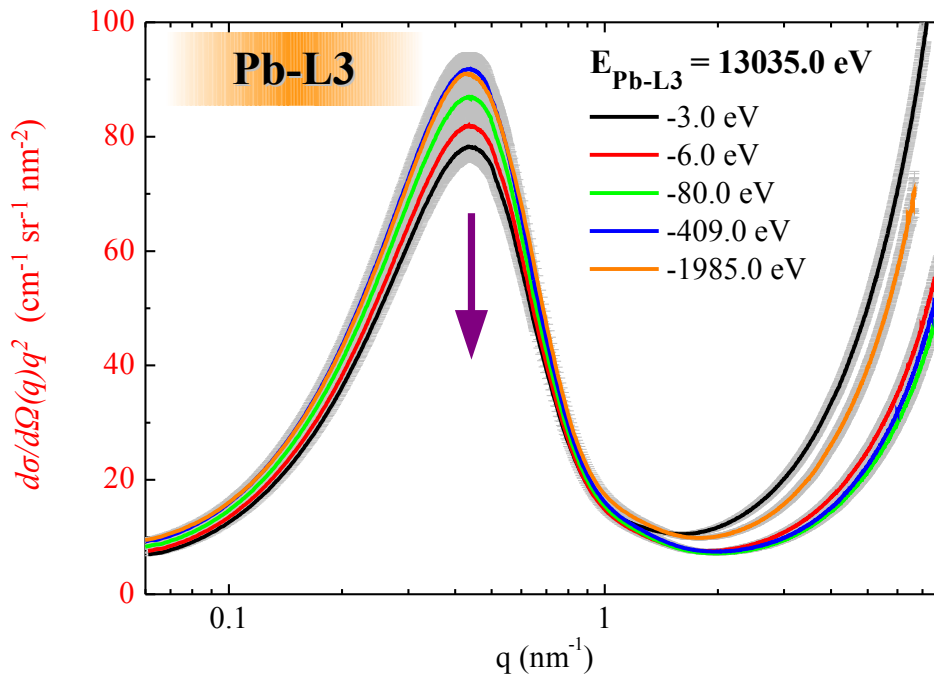


Abbildung 7.6: Dargestellt sind die differenziellen Streuquerschnitte der Hauptprobe S3 in der gewichteten Darstellung für die fünf ausgewählten Röntgenenergien unterhalb der Pb-L3 Röntgenabsorptionskante. Der Pfeil gibt die Richtung der Intensitätsänderung mit zunehmender Röntgenenergie an.

In Abbildung 7.7 sind die korrigierten Streukurven der ASAXS-Messung an der Cd-K Röntgenabsorptionskante in der gewichteten Darstellung gezeigt (Energiebereich IV in Abb. 7.1). Die Intensität des Maximums bei $q \approx 0.45 \text{ nm}^{-1}$ nimmt mit zunehmender Energie E zu im Gegensatz zu den anderen ASAXS-Messungen an den Röntgenabsorptionskanten Er-L3,

Yb-L3 und Pb-L3. Des Weiteren variiert die Intensität um $130 \text{ cm}^{-1} \text{ sr}^{-1} \text{ nm}^{-2}$ für diesen Energiebereich. Bei den anderen Messungen hingegen variiert die Intensität zwischen 40-80 $\text{cm}^{-1} \text{ sr}^{-1} \text{ nm}^{-2}$. Um einen besseren Eindruck von der Energieabhängigkeiten der differentiellen Streuquerschnitte zu erlangen, wurde eine neue Darstellungsform entwickelt, welche im nächsten Abschnitt eingeführt wird.

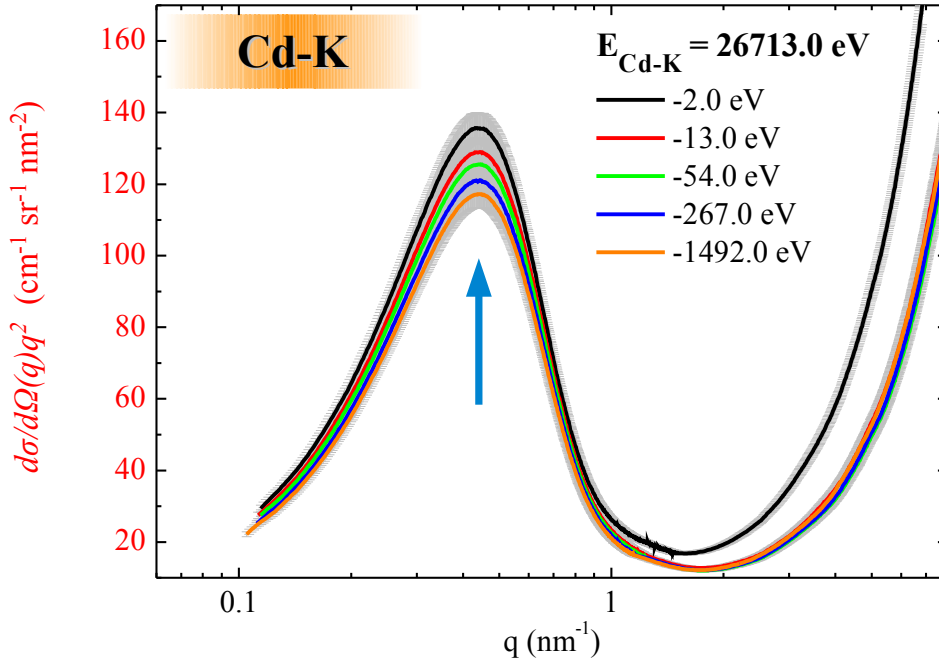


Abbildung 7.7: Dargestellt sind die differentiellen Streuquerschnitte der Hauptprobe S3 in der gewichteten Darstellung für die fünf ausgewählten Röntgenenergien unterhalb der Cd-K Röntgenabsorptionskante. Der Pfeil gibt die Richtung der Intensitätsänderung mit zunehmender Röntgenenergie an.

Neu entwickelte Darstellungsform der energieabhängigen differentiellen Streuquerschnitte (*A-Plot*)

Die im vorherigen Abschnitt dargestellten Streukurven, welche bei verschiedenen Röntgenenergien aufgenommen worden sind, zeigen Änderungen der Intensitäten in Abhängigkeit von der Energie. Es ist jedoch schwer, einen gesamten Überblick über diese Änderungen über einen größeren Energiebereich zu erlangen, insbesondere bei den Absolutwerten. Aus diesem Grund wurde eine neue Darstellungsform für SAXS-Daten entwickelt. Hierfür werden die Streuintensitäten in einem zweidimensionalen Graphen dargestellt. Auf der einen Achse wird der Betrag des Streuvektors q und auf der anderen Achse die Röntgenenergie E dargestellt. Beide Achsen können dabei eine lineare oder logarithmische Skala aufweisen. Der Absolutwert des differentiellen Streuquerschnittes wird in einer Farbskala codiert. Eine solche Darstellung erlaubt es eine unbegrenzte Anzahl von Streukurven in einem Graphen darzustellen, wodurch es einfacher wird, einen Gesamtüberblick zu erlangen. Im Folgendem wird diese entwickelte Art der Darstellung als „*A-Plot*“ bezeichnet.

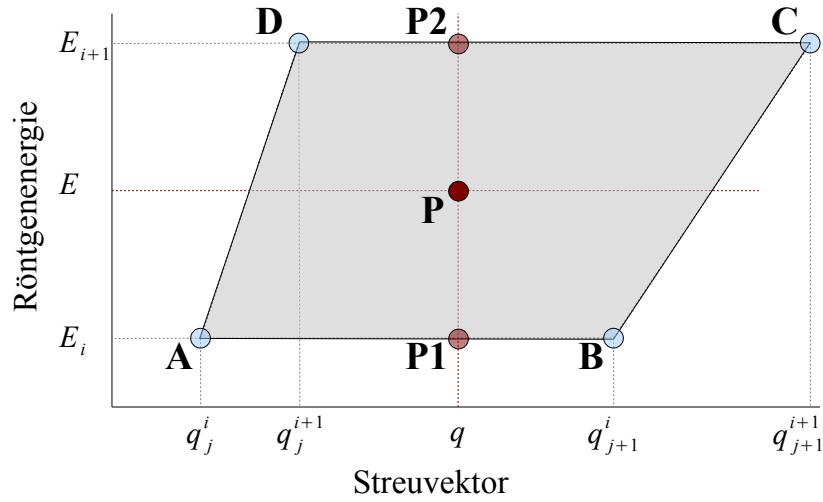


Abbildung 7.8: Konzept der bilinearen Interpolation der auf einem unregulären Raster definierten differentiellen Streuquerschnitte. Gesucht ist der Wert am Punkt $P = (q, E)$. Bekannt sind die vier Werte $A - D$.

Die Schwierigkeit beim Erzeugen eines A -Plots ist die Tatsache, dass die differentiellen Streuquerschnitte auf einem irregulären Raster für die Energie E und auch für die Streuvektoren q bekannt sind. Für die Darstellung ist es nötig, die Intensitäten zwischen den bekannten Messwerten zu interpolieren. In Abbildung 7.8 wird das zugrunde gelegte Konzept der bilinearen Interpolation der differentiellen Streuquerschnitte schematisch dargestellt. Bekannt sind die differentiellen Streuquerschnitt $A - D$ in Abbildung 7.8, wobei sie wie folgt definiert sind

$$A = \frac{d\sigma}{d\Omega}(q_j^i, E_i); \quad B = \frac{d\sigma}{d\Omega}(q_{j+1}^i, E_i); \quad C = \frac{d\sigma}{d\Omega}(q_{j+1}^{i+1}, E_{i+1}); \quad D = \frac{d\sigma}{d\Omega}(q_j^{i+1}, E_{i+1}). \quad (7.8)$$

Der Index i bezeichnet die jeweilige Röntgenenergie E_i bei der gemessen worden ist und j den jeweiligen Streuvektorbetrag q_j^i . Der differentielle Streuquerschnitt an der Stelle (q, E) kann durch bilineare Interpolation näherungsweise bestimmt werden. In einem ersten Schritt werden die differentiellen Streuquerschnitte in einer Dimension linear interpoliert, vorzugsweise bei festen Energien (Punkte (q, E_i) und (q, E_{i+1})). Die linear interpolierten differentiellen Streuquerschnitte an den beiden Punkten sind mit den Streuquerschnitten $A - D$ wie folgt verknüpft:

$$\begin{aligned} P1 &= \frac{d\sigma}{d\Omega}(q, E_i) \approx \frac{q_{j+1}^i - q}{q_{j+1}^i - q_j^i} A + \frac{q - q_j^i}{q_{j+1}^i - q_j^i} B \\ P2 &= \frac{d\sigma}{d\Omega}(q, E_{i+1}) \approx \frac{q_{j+1}^{i+1} - q}{q_{j+1}^{i+1} - q_j^{i+1}} C + \frac{q - q_j^{i+1}}{q_{j+1}^{i+1} - q_j^{i+1}} D. \end{aligned} \quad (7.9)$$

Im zweiten Schritt erfolgt eine lineare Interpolation entlang der Röntgenenergieachse bei einem Streuvektor q . Der gesuchte bilineare interpolierte differentielle Streuquerschnitt an der Stelle (q, E) ist mit den beiden Werten $P1$ und $P2$ wie folgt verknüpft

$$P = \frac{d\sigma}{d\Omega}(q, E) \approx \frac{E_{i+1} - E}{E_{i+1} - E_i} P1 + \frac{E - E_i}{E_{i+1} - E_i} P2. \quad (7.10)$$

Die beiden Werte q und E müssen innerhalb des grau unterlegten Vierecks in Abb. 7.8 liegen,

damit Gleichung (7.10) angewendet werden kann.

Für die Darstellung der ASAXS-Daten in einem *A-Plot* wurde die Interpolation entlang der Energieachse mit einer Auflösung von 1 Elektronenvolt durchgeführt. Bei einem Energiebereich von 7880-26711 eV beinhaltet die Interpolation 18831 Energiewerte pro Streuvektor. Die Interpolation des Streuvektors wurde im q -Bereich $0.1\text{-}1.8\text{ nm}^{-1}$ mit 500 Stützstellen durchgeführt. Die so erzeugten *A-Plots* enthalten rund 1 Million Werte. Die derzeitigen Rechnerarchitekturen erlauben es, diese Interpolation in wenigen Minuten komplett durchzuführen. Die eigens für diesen Zweck entwickelte Routine¹ kann einen *A-Plot* in weniger als 1 Minute erzeugen (Rechner: Quad-Core 2.8Ghz pro CPU).

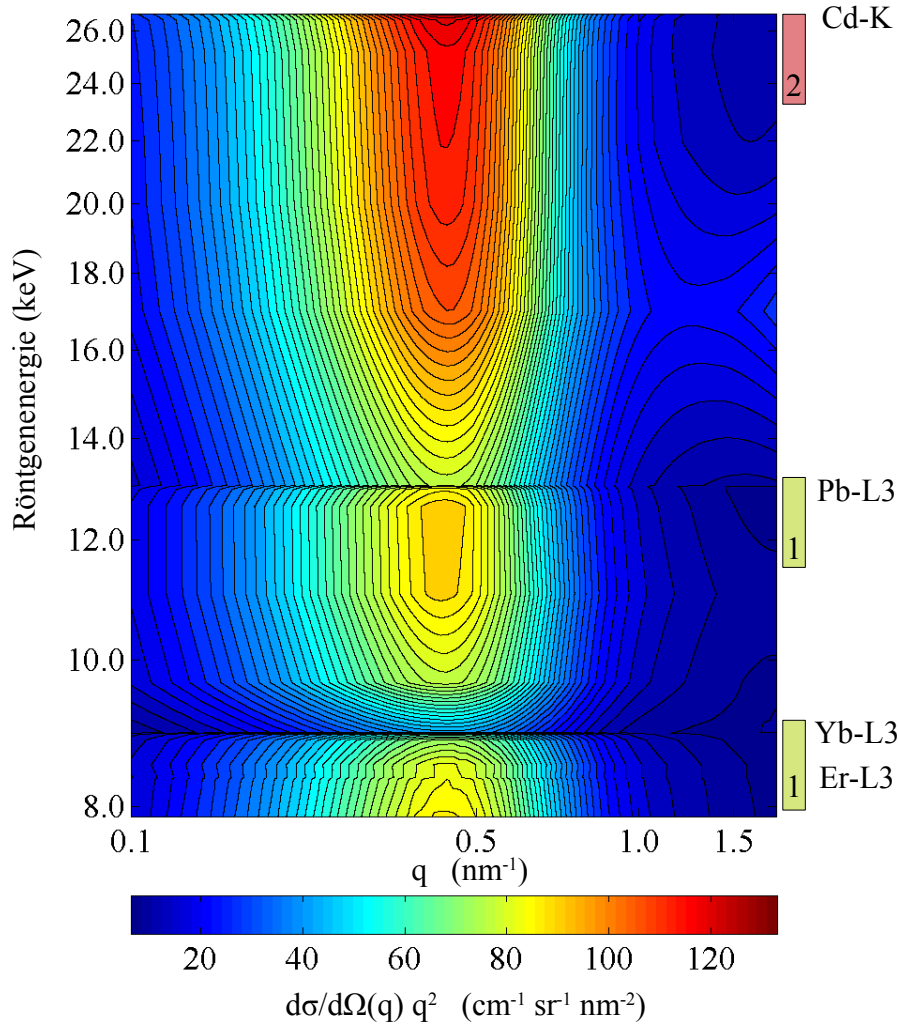


Abbildung 7.9: Gezeigt ist der *A-Plot* der Hauptprobe S3. Die beiden Achsen sind in logarithmischen Skalen dargestellt. In den Bereichen, in denen keine Messungen durchgeführt worden sind, wurden die Intensitäten bilinear interpoliert.

In Abbildung 7.9 ist der *A-Plot* für die ASAXS-Messungen sowie SAXS-Messungen der Hauptprobe S3 (405 °C für 30 Minuten) dargestellt. Die beiden Achsen (Streuvektor q und Energie E) sind in einer logarithmischen Skala dargestellt. Die interpolierten differentiellen Streuquerschnitte sind in der gewichteten Darstellung (Exponent $n = 2$) in der Farbe codiert.

¹Die Routine wurde in Matlab entwickelt.

In den Bereichen, in denen keine Messungen vorliegen, wurden die Intensitäten bilinear interpoliert. Dieses entspricht nicht oder nur teilweise der Wirklichkeit. Für die Abbildung ist es jedoch zweckmäßig, dieses zu tun. Zusätzlich zur Farbcodierung der Intensitätswerte sind in Abb. 7.9 Isolinien eingezeichnet, d. h., Linien die Punkte gleicher Intensität verbinden. An dieser Stelle sei daraufhin gewiesen, dass ein horizontaler Schnitt im *A-Plot* die klassischen eindimensionalen Streukurven liefert, wie sie in Abb. 7.3 bis 7.7 gezeigt sind. Das Maximum bei $q \approx 0.45 \text{ nm}^{-1}$ ist deutlich zu erkennen, wobei die Position sich nicht mit der Energie verändert. Dieses ist zu erwarten, da die Position des Maximums von der Größe der Nanoteilchen abhängt und diese nicht mit der Röntgenenergie variieren kann. Des Weiteren ist zu erkennen, dass die Intensität des Maximums in einem Bereich $40\text{--}140 \text{ cm}^{-1}\text{sr}^{-1}\text{nm}^{-2}$ variiert, wobei die höchste Intensität (rot) bei einer Röntgenenergie nahe der Energie der Cd-K Röntgenabsorptionskante vorliegt.

Welche Informationen lassen sich aus dem Verlauf der Isolinien schlussfolgern?

Eine horizontale Isolinie entspricht der Röntgenenergie der jeweiligen Röntgenabsorptionskante. In Abbildung 7.9 sind mehrere horizontale Isolinien zu sehen, welche mit den Röntgenabsorptionskanten von Er, Yb, Pb und Cd in Verbindung gebracht werden können. Die horizontale Isolinie für die Er-L3 Röntgenabsorptionskante ist nur schwach ausgeprägt, da die Konzentration an Er-Atomen in der Probe zu gering ist, um ein deutlicheres Signal zu bekommen. Des Weiteren sind zwei verschiedene Muster (Fall 1 und 2) der Isolinien in Abb. 7.9 zu erkennen. In Abbildung 7.10 sind diese beiden Fälle schematisch dargestellt. Beide Muster treten immer im Energiebereich von Röntgenabsorptionskanten auf. Die horizontale Linie entspricht genau dieser Röntgenabsorptionskante.

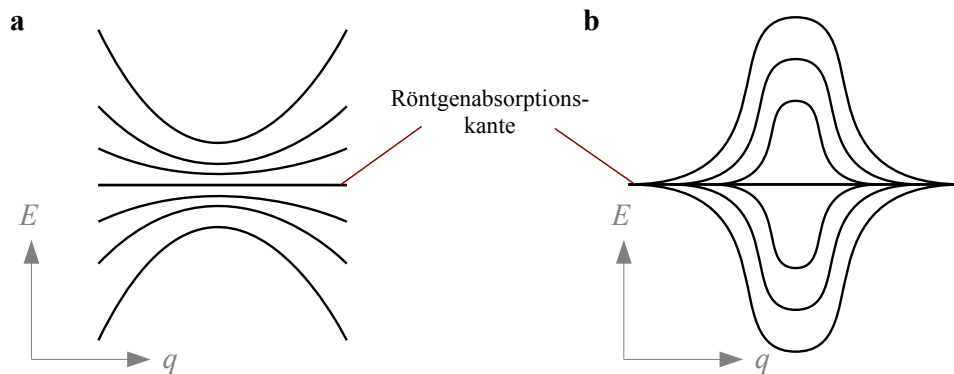


Abbildung 7.10: Schematische Darstellung der beiden möglichen Verläufe der Isolinien im gewichteten *A-Plot* im Energiebereich einer Röntgenabsorptionskante.

Fall 1 (Abb. 7.10a) entspricht dem Abfall des differentiellen Streuquerschnitts $d\sigma/d\Omega(q, E)$ mit zunehmender Röntgenenergie E bis zur jeweiligen Röntgenabsorptionskante (horizontale Linie). Mit zunehmender Röntgenenergie E oberhalb der Röntgenabsorptionskante nimmt der differentielle Streuquerschnitt zu (Linien oberhalb der horizontalen Linie in Abb. 7.10a). Aus der Krümmung der Isolinien lassen sich Rückschlüsse auf die Stärke der Energieabhängigkeit des differentiellen Streuquerschnittes schlussfolgern. Je flacher die Krümmung der Isolinien ist, desto stärker ist die Änderung des differentiellen Streuquerschnitts $d\sigma/d\Omega(q, E)$ bei einer Variation der Energie. Der *A-Plot* der ASAXS-Messungen der Hauptprobe S3 (Abb. 7.9) weist das Muster Fall 1 dreimal auf, für Messungen an den Pb-L3, Yb-L3 und Er-L3 Röntgenabsorptionskanten. Für Letztere ist der Verlauf nicht sehr stark ausgeprägt, was an der

geringen Konzentration der Er-Atome in der Probe zurückzuführen ist. Jedoch sind Anzeichen für dieses Muster zu erkennen.

Fall 2 (Abb. 7.10b) entspricht dem Anstieg des differentiellen Streuquerschnitts mit zunehmender Röntgenenergie E bis zur jeweiligen Röntgenabsorptionskante. Für Energien oberhalb der Absorptionskante entspricht er dem Abfall der Intensitäten mit zunehmender Röntgenenergie E . Die Interpretation der Krümmung ist identisch mit der im Fall 1. Das Muster Fall 2 ist einmal für die Hauptprobe S3 in Abb. 7.9 zu erkennen; für die Messungen im Energiebereich der Cd-K Röntgenabsorptionskante.

An dieser Stelle sei erwähnt, dass die beschriebenen Interpretationen der beiden Muster der Isolinien nur für einen A -Plot zutreffen, bei dem die differentiellen Streuquerschnitte mit q^2 gewichtet sind. Anderenfalls sehen die Graphen grundlegend verschieden aus, wodurch auch die Interpretation der Isolinien eine Andere ist. Da in der vorliegenden Arbeit die meisten Streuquerschnitte in der gewichteten Darstellung gezeigt sind, wird hier nur auf die Interpretation der Isolinien eines gewichteten A -Plots eingegangen.

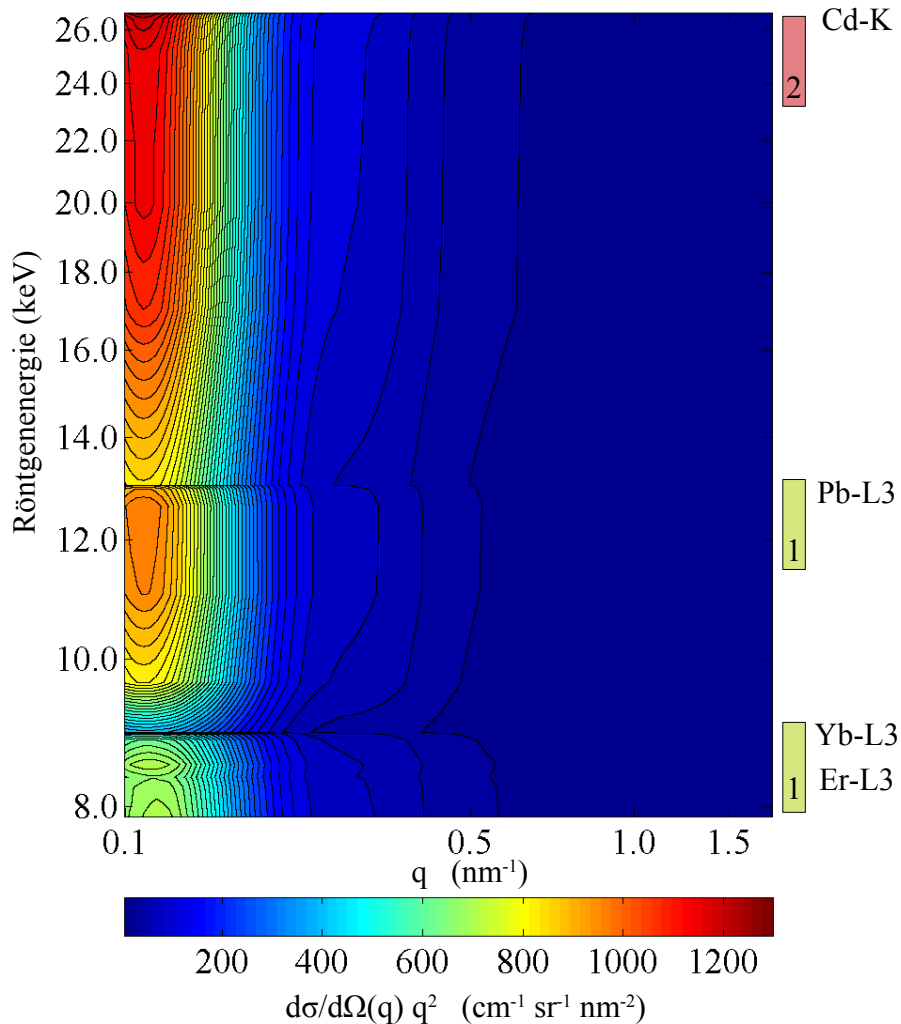


Abbildung 7.11: Gezeigt ist der A -Plot der Probe S9. Die beiden Achsen sind in logarithmischen Skalen dargestellt. In den Bereichen, in denen keine Messungen durchgeführt worden sind, wurden die Intensitäten bilinear interpoliert.

Zusammenfassend kann für die Hauptprobe S3 festgestellt werden, dass sich die differentiellen Streuquerschnitte für Messungen an den Röntgenabsorptionskanten Er-L3, Yb-L3 und Pb-L3 gleich Verhalten bei einer Änderung der Röntgenenergie E . Die Messungen an der Cd-K Röntgenabsorptionskante Verhalten sich dahingegen genau invers dazu. Eine qualitative sowie quantitative Auswertung dieser Energieabhängigkeit wird im nächsten Kapitel gegeben.

In Abbildung 7.11 ist der A -Plot für die Probe S9 (450 °C 120 Minuten) dargestellt. Die Position des Maximums hat sich zu kleineren q -Werten hin verschoben ($q \approx 0.15 \text{ nm}^{-1}$). Diese Verschiebung lässt folgern, dass die Nanopartikel für diese Probe größer in ihren Abmessungen sind, was durch die um 45 °C höhere Temperatur und die etwas längere Temperdauer erklärt werden kann. Weiterhin fällt auf, dass die Intensitäten um etwa eine Größenordnung höher sind im Gegensatz zur Hauptprobe S3. Dieses kann durch eine höhere Teilchenanzahl sowie eine potenzielle Änderung der Kontrastverhältnisse erklärt werden. Letzteres bedingt eine Änderung der Zusammensetzung der einzelnen Phasen in der Glaskeramik und/oder eine Änderung der makroskopischen Dichte der Phasen.

Das Muster der Isolinien entspricht nahezu dem Muster der Hauptprobe S3 (Abb. 7.9), d. h., die Energieabhängigkeiten der differentiellen Streuquerschnitte sind nahezu identisch. Eine mögliche Interpretation ist, dass sich die Zusammensetzungen aller Phasen im System nur minimal oder gar nicht verändern. Anderenfalls würde sich die Energieabhängigkeit deutlich unterscheiden. Die Er-L3 Röntgenabsorptionskante ist für die Probe S9 in Abb. 7.11 deutlicher zu erkennen im Gegensatz zur Probe S3 (Abb. 7.9). Ein möglicher Grund dafür ist die um eine Größenordnung höhere Intensität der Kleinwinkelstreuung, durch die sich das Verhältnis von Kleinwinkelstreuung und Untergrundstreuung (Fluoreszenz, resonante Raman-Streuung) zugunsten der Kleinwinkelstreuung verändert hat.

7.2 XANES-Untersuchungen

Zusätzlich zu den SAXS-Messungen wurden jeweils XANES-Spektren an den vier Röntgenabsorptionskanten Er-L3, Yb-L3, Pb-L3 und Cd-K vorher aufgenommen. Ziele der XANES-Messungen sind die folgenden:

1. Experimentelle Bestimmung der chemischen Verschiebung der Energielage der Röntgenabsorptionskante des jeweiligen Elementes in der Glaskeramik im Vergleich zu einem freien Atom. Hierfür wurden XANES-Spektren der Probe S3 und/oder S9 sowie einer reinen (Reinheit > 99.5 %) Metallfolie des jeweiligen Elementes gemessen. Es wird hierbei angenommen, dass das XANES-Spektrum der Metallfolie in erster Näherung dem eines freien Atoms entspricht. Die chemische Verschiebung wird für die entwickelte Auswertemethode (nächstes Kapitel) benötigt. Die genaue Energielage der Röntgenabsorptionskante der Proben wird für die Festlegung der Röntgenenergien benötigt, an denen SAXS gemessen werden soll. Aus diesem Grund wurden die XANES-Messungen vor den eigentlichen SAXS-Messungen durchgeführt.
2. Qualitative Bestimmung der lokalen Umgebung der jeweiligen Atomsorte. Hierfür wurden zusätzlich zu den Glasproben die jeweiligen Oxide und Fluoride mitgemessen (selber Hersteller wie für die Glasherstellung).

7.2.1 Durchführung der XANES-Experimente

Die XANES-Spektren wurden an verschiedenen Messplätzen, vor den eigentlichen SAXS-Messungen an denselben Proben durchgeführt. Hierfür wurde eine Fotodiode hinter der Probe in den Strahlengang positioniert, um die Transmission zu messen. Der Primärfluss an Röntgenphotonen wurde mit einer Ionisationskammer gemessen. Für die Kalibrierung der beiden

Detektoren wurden jeweils XANES-Spektren einer Leermessung (keine Probe im Strahlengang) sowie einer Tesa-Probe (Untergrundspektrum für die Oxid- und Fluoridproben) aufgenommen. Die Spektren wurden mit einer Schrittweite von 1 eV und einer Messdauer von 2 Sekunden pro Punkt aufgenommen. Die röntgenenergieabhängige Transmission wurde mit Gleichung (7.3) berechnet. Aus der Transmission wurde anschließend der μd -Wert berechnet

$$\mu(E)d = -\ln(\tau(E)). \quad (7.11)$$

Wobei d die Probendicke und $\mu = \mu(E)$ der lineare Absorptionskoeffizient sind. Im nächsten Abschnitt werden die experimentell berechneten XANES-Spektren an den vier Röntgenabsorptionskanten Er-L3, Yb-L3, Pb-L3 und Cd-K gezeigt und qualitativ diskutiert.

7.2.2 Qualitative Diskussion der gemessenen XANES-Spektren

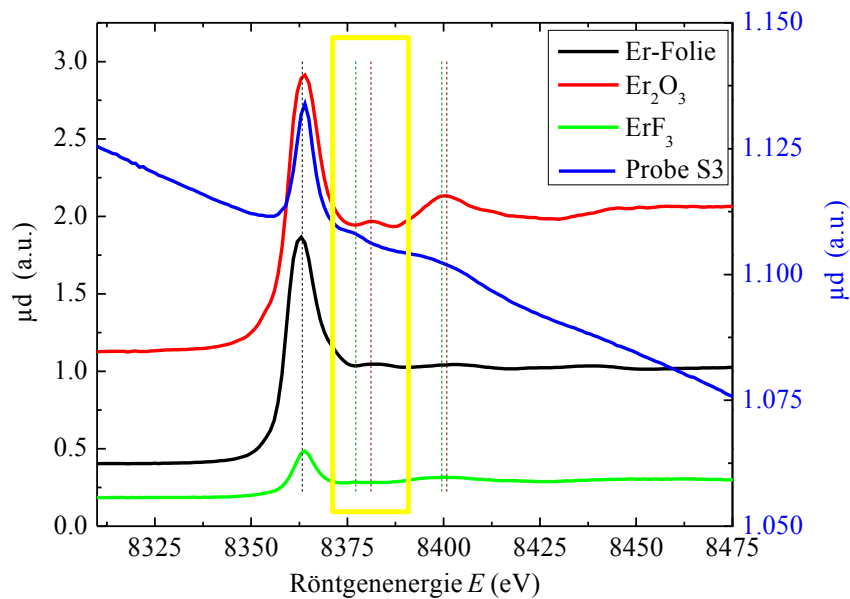


Abbildung 7.12: XANES-Spektren aufgenommen im Energiebereich der Er-L3 Röntgenabsorptionskante. Als Vergleich zum Spektrum der Hauptprobe S3 sind die Spektren einer reinen Er-Folie sowie Er_2O_3 und ErF_3 dargestellt.

Abbildung 7.12 zeigt das XANES-Spektrum der Hauptprobe S3 im Energiebereich der Er-L3 Röntgenabsorptionskante (blaue Kurve). Die Röntgenabsorptionskante ist deutlich zu erkennen, wobei das Signal im Vergleich zum Untergrund sehr gering ist. Der Grund hierfür ist die geringe Er-Konzentration in der Probe. Als Vergleich ist das Spektrum einer reinen Er-Folie dargestellt. Das Signal ist deutlich größer im Gegensatz zum Signal der Hauptprobe. Die Er-L3 Röntgenabsorptionskante für die Hauptprobe ist um 4 eV zu höheren Energien hin verschoben, d. h., das Erbium wird nicht als reines Metall im Glas vorliegen, da es sonst keine Verschiebung der Energielage der Röntgenabsorptionskante geben dürfte. Zusätzlich sind in Abb. 7.12 die beiden XANES-Spektren der gemessenen Proben Er_2O_3 und ErF_3 eingezeichnet. Vergleiche der Oszillationen von Er_2O_3 mit der Probe S3 und von ErF_3 mit der Probe S3 lassen den Schluss zu, dass das Erbium in der Glaskeramik eher als ErF_3 gebunden ist. Die vertikalen gestrichelten Linien in Abb. 7.12 markieren die Positionen der Maxima der Oszillationen von Er_2O_3 und ErF_3 .

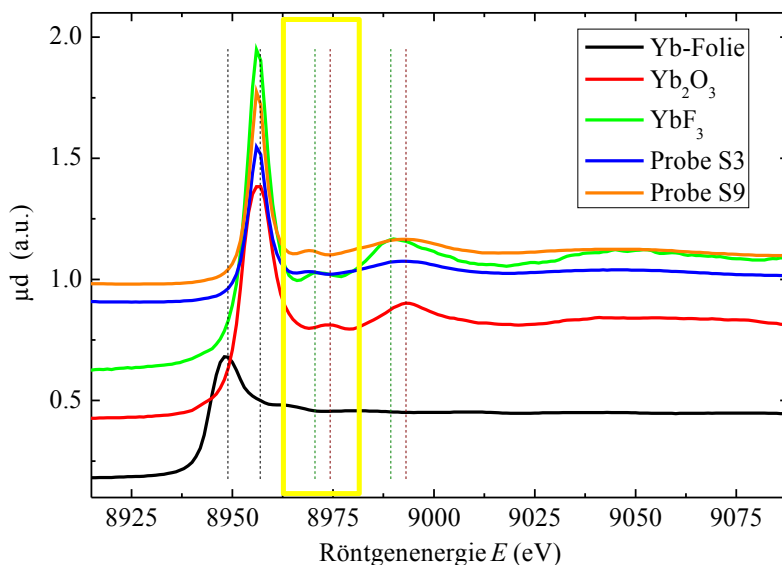


Abbildung 7.13: XANES-Spektren aufgenommen im Energiebereich der Yb-L3 Röntgenabsorptionskante. Als Vergleich zum Spektrum der Hauptprobe S3 und der Probe S9 sind die Spektren einer reinen Yb-Folie sowie Yb_2O_3 und YbF_3 dargestellt.

Abbildung 7.13 zeigt die XANES-Spektren der Hauptprobe S3 (blaue Kurve) sowie der Probe S9 (orange Kurve) im Energiebereich der Yb-L3 Röntgenabsorptionskante. Die Energielage der Yb-L3 Röntgenabsorptionskante ist im Vergleich zu einer reinen Yb-Folie (schwarze Kurve) um 8 eV zu größeren Energien verschoben. Eine identische Verschiebung lässt sich für das Yb_2O_3 (rote Kurve) und das YbF_3 (grüne Kurve) feststellen. Der Verlauf der Spektren für die beiden Proben ist im gesamten gemessenen Bereich identisch. Demzufolge hat sich die lokale Umgebung der Yb-Atome während der Temperung nicht oder nur unwesentlich geändert. Dieses Erkenntnis passt mit den qualitativen Interpretationen der *A-Plots* der beiden Proben zusammen, da beide identische Verläufe der Isolinien zeigen (siehe Abb. 7.10 und 7.11). Des Weiteren ist die Signalstärke deutlich höher im Gegensatz zum Spektrum, welches an der Er-L3 Röntgenabsorptionskante aufgenommen ist. Der Grund für das stärkere XANES-Signal an der Yb-L3 Absorptionskante ist die um etwa einen Faktor 20 größere Yb-Konzentration in der Glaskeramik.

In Abbildung 7.13 sind zusätzlich einige Maxima der XANES-Oszillationen von Yb_2O_3 und YbF_3 durch vertikale Linien markiert. Ein Vergleich dieser Positionen mit den Positionen der Maxima der Oszillationen in den Spektren der beiden Proben zeigt, dass das Ytterbium in der Glaskeramik vorwiegend eine Fluoridumgebung aufweist: zu erkennen ist dies am zweiten Maximum (gelb hinterlegter Bereich), welches für eine Oxidumgebung um einige Elektronenvolt zu höheren Energien verschoben ist, wohingegen die Position sehr gut mit der Position vom YbF_3 übereinstimmt. Eine reine Yb-Umgebung kann ausgeschlossen werden, da die Oszillationen der Yb-Folie nicht mit denen der Probe übereinstimmen. Außerdem konnte eine chemische Verschiebung festgestellt werden.

In Abbildung 7.14 sind die gemessenen Spektren an der Pb-L3 Röntgenabsorptionskante der Hauptprobe S3, der Probe S9, einer Pb-Folie, von PbO und von PbF_2 im entsprechenden Energiebereich dargestellt. Eine chemische Verschiebung der Energielage der Pb-L3 Absorptionskanten untereinander kann nicht festgestellt bzw. aufgelöst werden. Die beiden Spektren

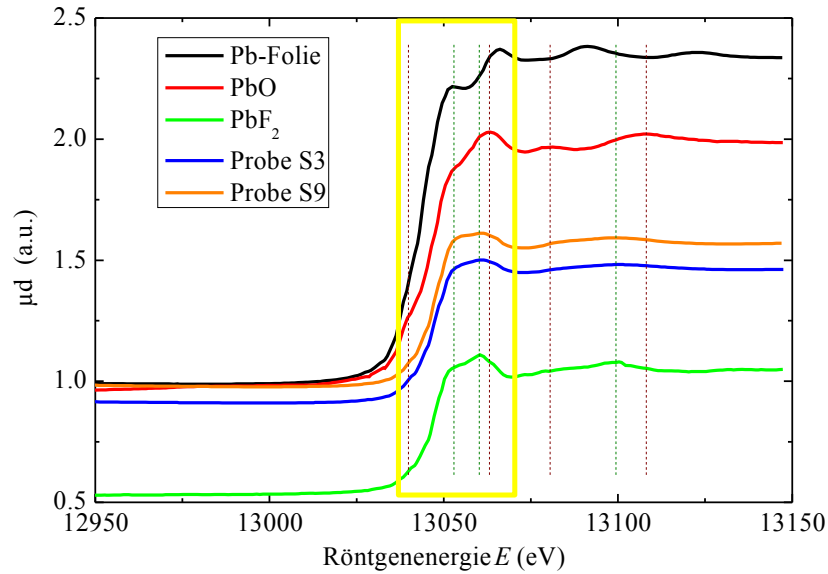


Abbildung 7.14: XANES-Spektren aufgenommen im Energiebereich der Pb-L3 Röntgenabsorptionskante. Als Vergleich zum Spektrum der Hauptprobe S3 und der Probe S9 sind die Spektren einer reinen Pb-Folie sowie PbO und PbF₂ dargestellt.

der Probe S3 und S9 weisen einen identischen Verlauf auf, wie bereits an der Yb-L3 Röntgenabsorptionskante gesehen.

Der Verlauf, insbesondere die XANES-Oszillationen, der beiden Probenspektren ist unterschiedlich im Vergleich mit einer reinen Pb-Folie. Dies bedeutet, dass das Blei sehr wahrscheinlich nicht als metallisches Blei vorliegt. Die XANES-Oszillationen der beiden Proben weisen die meisten Ähnlichkeiten mit dem Spektrum von PbF₂ (grüne Kurve) auf. Es kann geschlossen werden, dass das Blei eine lokale Fluorid-Umgebung in den Glasproben aufweist, was mit der in der Literatur angegebenen Kristallstruktur eines β -PbF₂ Kristalls übereinstimmt.

In Abbildung 7.15 sind die Spektren für die Messungen an der Cd-K Röntgenabsorptionskante dargestellt. Die beiden Spektren der Proben S3 (blaue Kurve) und der Probe S9 (orange Kurve) sind im Bereich der Messtoleranz identisch, wie bereits gesehen. Die chemische Verschiebung der Energielage der Cd-K Röntgenabsorptionskante für die Glaskeramik, im Vergleich zu einer reinen Cd-Folie, beträgt 2 Elektronenvolt zu höheren Energien. Die XANES-Oszillationen für die Glaskeramik passen nicht oder nur teilweise mit den Oszillationen von CdO und/oder CdF₂ zusammen. Aus den gemessenen XANES-Spektren ist es praktisch nicht möglich, qualitative Aussagen zu treffen über die lokale Umgebung der Cadmiumatome. Es kann ausgeschlossen werden, dass es sich hier um metallisches Cadmium handelt, da die Spektren der Proben nicht mit dem Spektrum der Cd-Folie zusammenpassen. Vielmehr kann schlussgefolgert werden, dass das Cadmium in die Glasmatrix integriert ist, wodurch es Bindungen mit Si, Al, B, O und F aufweisen würde.

7.2.3 Zusammenfassung der XANES-Messungen

Es konnte gezeigt werden, dass die XANES-Spektren der beiden Proben S3 und S9 nahezu einen identischen Verlauf aufweisen. Dies kann dahingehend interpretiert werden, dass die lokale Umgebung der jeweiligen Atomsorten in beiden Proben nahezu gleich ist. Diese Er-

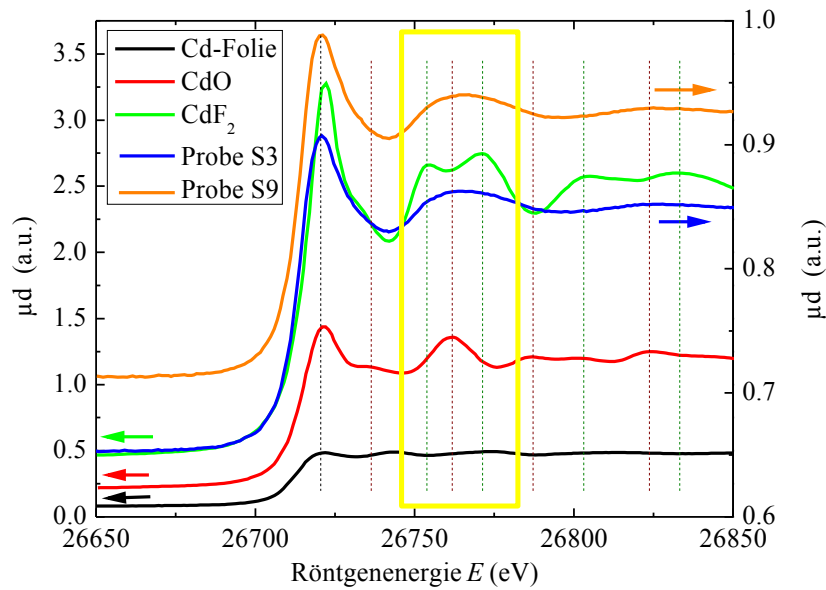


Abbildung 7.15: XANES-Spektren aufgenommen im Energiebereich der Cd-K Röntgenabsorptionskante. Als Vergleich zum Spektrum der Hauptprobe S3 und der Probe S9 sind die Spektren einer reinen Cd-Folie sowie CdO und CdF₂ dargestellt.

Tabelle 7.3: Zusammenfassung der qualitativen Ergebnisse der XANES-Messungen.

	Erbium	Ytterbium	Blei	Cadmium
Chemische Verschiebung der Röntgenabsorptionskante	+ 4.0 eV	+ 8.0 eV	+ 0.0 eV	+ 2.0 eV
Wahrscheinlichste lokale Umgebung	Fluorid	Fuorid	Fluorid	undefiniert

kenntnis unterstützt die gewonnenen Erkenntnisse der Energieabhängigkeit der differentiellen Streuquerschnitte der ASAXS-Untersuchungen, welche in einem *A-Plot* identische Verläufe der Isolinien aufweisen.

Es konnte weiterhin die chemische Verschiebung der Energielage der Röntgenabsorptionskanten der jeweiligen Elemente in Bezug auf die Energielage eines freien Atoms experimentell bestimmt werden. In Tabelle 7.3 ist eine Übersicht dieser Ergebnisse aufgelistet. Hierbei fällt auf, dass die Verschiebung von 8 eV zu höheren Energien für Ytterbium unerwartet hoch ist. Die Ursache für diese große Verschiebung ist zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht verstanden.

Aus dem Vergleich der XANES-Oszillationen der Proben mit denen der jeweiligen Oxide oder Fluoride konnten Rückschlüsse auf die wahrscheinlichste lokale Umgebung der Elemente gewonnen werden. Für die Elemente Er, Yb und Pb ist es am wahrscheinlichsten, dass diese eine Fluorid-Umgebung aufweisen, d. h. Bindungen mit Fluor besitzen. Die Spektren der Proben im Energiebereich der Cd-K Röntgenabsorptionskante hingegen weisen keine eindeutige Signatur für eine spezielle lokale Umgebung des Cadmiums auf. Vielmehr muss davon ausgegangen werden, dass Cd Bindungen mit den Elementen Si, Al, B, O und F besitzt.

7.3 Transmissionselektronenmikroskopie

Die Untersuchungen der Glaskeramiken sollten durch Transmissionselektronenmikroskopieaufnahmen derselbigen unterstützt werden. Die Probenpräparationen für diese TEM-Aufnahmen stellten sich als problematisch heraus. Der Technikerin am Otto-Schott-Institut gelang es nicht, die Proben für TEM zu präparieren. Die Probenpräparation sollte in zwei Schritten durchgeführt werden: Als erstes eine mechanische Bearbeitung der Proben (polieren auf wenige μm Probendicke) und anschließend eine weitere Verringerung der Probendicke mit einem fokussierten Argon-Ionenstrahl (*Focused Ion Beam*; FIB) auf die benötigte Probendicke. Es stellte sich heraus, dass die Proben bereits den ersten Präparationsschritt nicht überstehen.

Am Otto-Schott-Institut² in Jena und am Institut für Oberflächenmodifikation³ in Leipzig konnten TEM-Aufnahmen von ähnlichen Glaskeramiken durchgeführt werden, wie die hier untersuchten. Für die TEM-Probe (T1) wurde der Anteil an YbF_3 in der Schmelze verringert, von 11.0 mol % auf 5.5 mol %. Als Ausgleich für die geringere YbF_3 Konzentration wurde der SiO_2 Anteil von 21.1 mol % auf 26.6 mol % erhöht. Aus den Aufnahmen lassen sich Rückschlüsse über die mögliche Form und Größe der Nanokristallite in den untersuchten Glaskeramiken gewinnen. Auf eine quantitative Auswertung der TEM-Aufnahmen wird an dieser Stelle verzichtet. Die Verteilung der Größe der Nanopartikel lässt sich aus den SAXS-Experimenten mit einer besseren Statistik gewinnen im Vergleich zu einer sehr lokalen Information bei TEM-Aufnahmen. Die TEM-Aufnahmen helfen dabei, eine Vorstellung über die Form der Teilchen und deren Korrelationen zu bekommen. Beide Informationen werden bei der Herleitung eines theoretischen Strukturmodells für die SAXS-Auswertung benutzt.

Abbildung 7.16 zeigt die TEM-Aufnahme der TEM-Probe (T1), welche bei 405 °C für 48 h getempert ist. Es existieren zwei Bereiche in der Glaskeramik, ein amorpher Bereich (gekennzeichnet mit A in Abb. 7.16) und ein Bereich, in dem Ausscheidungen existieren (gekennzeichnet mit B in Abb. 7.16). Von beiden Bereichen ist in Abb. 7.16 eine Vergrößerung dargestellt. Die Nanoteilchen im Bereich B ordnen sich lokal in einer pseudo-dendritischen Struktur an; eine pseudo-dendritische Struktur, da es keine deutlichen Symmetrieachsen und keine Vorzugsorientierungen gibt. Für die Interpretation der differenziellen Streuquerschnitte der SAXS-Experimente ist der Volumenanteil von Bedeutung. Aufgrund der zwei Phasen in der Glaskeramik wird es unterschiedlich definierte Volumenanteile geben. Einer ist über das Volumen der gesamten kristallinen Phase definiert (ν_{global}). Ein weiterer ist der lokale Volumenanteil (ν_{lokal}) an Nanopartikeln innerhalb eines Bereiches mit Ausscheidungen (Bereich B). Dieser lokale Volumenanteil sollte demzufolge größer als der globale Volumenanteil sein.

In Abbildung 7.17 ist ein Vergleich der beiden TEM-Proben T1 und T2 dargestellt. Die Probe T2 ist eine Glaskeramik mit einem höheren Anteil an YbF_3 in der Schmelze als die untersuchten Glaskeramiken. Die Nanostrukturen der beiden Glaskeramiken sind prinzipiell identisch. Die pseudo-dendritisch angeordneten Nanopartikel sind für die Probe T2 größer im Gegensatz zur Probe T1. Dies kann durch die Temperung der Probe T2 bei einer höheren Temperatur (450 °C) erklärt werden, weil mit zunehmender Temperatur die Kristallgröße zunimmt.

Für die untersuchten Glaskeramiken (siehe Tabelle 6.2) kann angenommen werden, dass die Nanostruktur vergleichbar ist, da die Zusammensetzung ähnlich ist. Der Hauptunterschied der TEM-Proben zu den untersuchten Proben ist die YbF_3 -Konzentration, welche für die untersuchten Proben zwischen den Konzentrationen der Proben T1 und T2 liegt. Die pseudo-dendritische Anordnung der einzelnen Nanometer großen Nanopartikeln impliziert, dass es eine Art kurz- und langreichweitige Korrelation zwischen den Partikeln gibt. Dieses wird die

²Dipl. Chem. Wurth und Dr. Völksch

³Prof. Dr. Thomas Höche

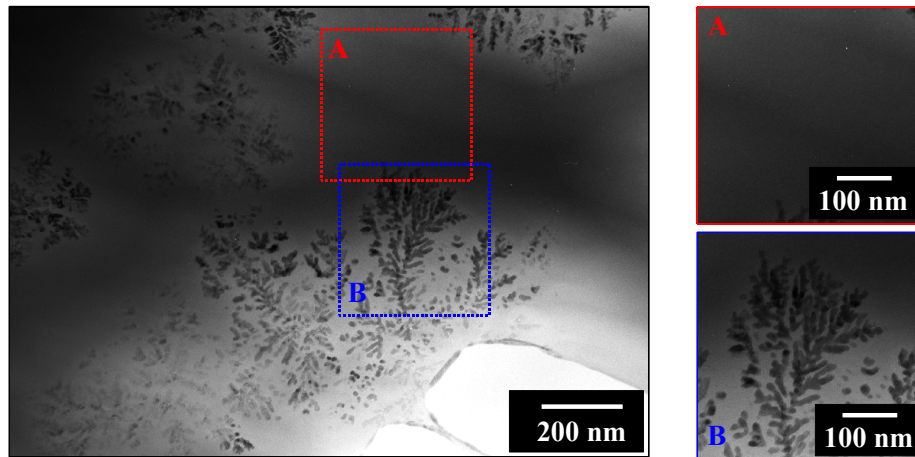


Abbildung 7.16: Dargestellt ist eine Transmissionselektronenmikroskopieaufnahme einer getemperten Glaskeramik mit einer leicht anderen Zusammensetzung, als die untersuchten Proben. Die Glaskeramik zeigt sowohl Bereiche mit Nanopartikeln (B) als auch amorphe Glasmatrixbereiche (A).

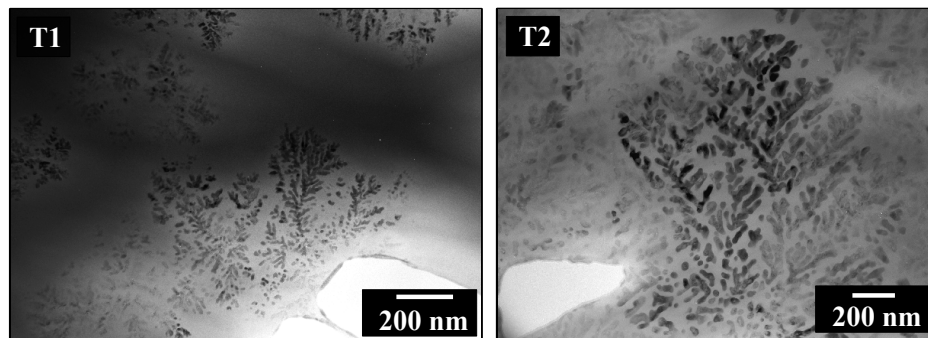


Abbildung 7.17: Dargestellt sind TEM-Aufnahmen zweier Glaskeramiken, mit einer Zusammensetzung die leicht von der der untersuchten Glaskeramiken abweicht. Beide Systeme T1 und T2 zeigen gleiche Strukturelemente im Nanometerbereich, wobei das System T2 einen höheren Volumenanteil der Nanopartikel aufweist.

theoretische Beschreibung der differentiellen Streuquerschnitte deutlich komplexer machen. Des Weiteren werden die Nanopartikel einer Größenverteilung genügen, wie in Abb. 7.16 und 7.17 zu erkennen ist.

7.4 Röntgendiffraktionsmessungen (XRD)

Die Methoden SAXS, XANES und TEM zeigen, dass Nanopartikel in der Glaskeramik existieren. Aussagen über den Zustand (amorph oder kristallin) dieser Ausscheidungen lassen sich nicht aus diesen Daten bestimmen. Aus diesem Grund wurden XRD-Messungen an den hergestellten Glaskeramikproben durchgeführt. Des Weiteren dienen die XRD-Messungen als Vergleichsmessung, d. h., ein Vergleich der Spektren mit anderen Probenchargen soll stattfinden, um eventuelle Unterschiede festzustellen, die durch die Probenpräparation entstehen können.

7.4.1 Durchführung der XRD-Messungen

Die XRD-Messungen wurden am 7T-MPW-SAXS Messplatz durchgeführt (siehe Kapitel 5.1). Hierfür wurde das SAXS-Instrument, mittels der eingebauten Luftkissenfüße, aus dem Strahlengang bewegt, um die Bewegungsmöglichkeiten des Diffraktometers für die XRD-Messungen auszunutzen. Die Glaskeramikproben wurden im Zentrum des Diffraktometers montiert (exakt dieselben Proben die auch mit ASAXS und XANES untersucht worden sind). Die Messungen wurden in Transmissionsgeometrie durchgeführt. Als Röntgendetektor wurde die MarCCD 165 des SAXS-Instrumentes an den 2θ -Ausleger des Diffraktometers montiert. Vorteil eines Flächendetektors im Gegensatz zu einem Einkanal-detektor ist, dass das XRD-Spektrum in einem begrenzten 2θ -Bereich mit einer Belichtung aufgenommen werden kann, wodurch eine schrittweise Aufnahme bei verschiedenen 2θ -Winkeln nicht benötigt wird (Zeitersparnis). Ein weiterer Vorteil eines Flächendetektors ist, dass Grobkorneffekte der Proben in Form von intensiven Spots anstelle eines Ringmusters sichtbar werden. Diese Grobkorneffekte treten auf, wenn die Korngröße im Bereich des Röntgenstrahlquerschnitts liegt, d.h., die Röntgenphotonen werden nur an wenigen Körnern gebeugt, wodurch die Wahrscheinlichkeit, dass diese die Braggbedingung erfüllen, herabgesetzt ist.

Für die durchgeführten XRD-Messungen wurden die Proben senkrecht mit dem Röntgenstrahl durchstrahlt. Der Flächendetektor wurde für die Messungen bei den 2θ -Winkeln 15° , 30° und 45° positioniert, d.h., pro Probe wurden drei Messungen durchgeführt, welche bei der Auswertung zu einer XRD-Aufnahme vereinigt wurden. Die drei Messungen bei den Winkeln 15° , 30° und 45° sind nötig, um den 2θ -Bereich von 10 - 60° komplett abzudecken. Die Winkelauflösung liegt bei rund 0.016° , bedingt durch die Pixelgröße von $79\text{ }\mu\text{m}$ der MarCCD 165 und des Probe-Detektor-Abstandes. Die Kalibrierung des Streuwinkels 2θ wurde mit einer reinen Goldprobe durchgeführt (siehe Anhang B. Alle XRD-Messungen wurden bei einer Röntgenenergie von 17055 eV (Wellenlänge = 0.72696 Angstrom) durchgeführt, um eine geringe Absorption der Proben zu gewährleisten. Des Weiteren sind die Braggpeaks zu kleineren Streuwinkeln verschoben im Vergleich zu Messungen an konventionellen Labormessgeräten. Geringere Winkel in der Transmissionsgeometrie der Messungen bedeuten höhere Zählraten, was wiederum eine bessere Statistik der Daten bei gleicher Messdauer bedeutet.

7.4.2 XRD-Spektren

Abbildung 7.18 zeigt das 2D-Diffraktogramm der Probe S3, welches um 90° im Uhrzeigersinn gedreht ist. Es sind deutliche Diffraktionsringe zu erkennen. Dies bedeutet, dass es kristalline Strukturelemente in der Probe gibt. Für eine qualitative Auswertung des Spektrums ist es zweckmäßig, aus dem zweidimensionalen Spektrum ein eindimensionales Spektrum als Funktion des Streuwinkels 2θ zu erzeugen. Prinzipiell werden hierfür die Intensitäten in Ringsegmente (Zentrum entspricht dem Strahlzentrum) aufsummiert und durch die Anzahl der Pixel dividiert. Weiterhin muss bei der Aufsummierung der Intensitäten die Verzerrung des Flächendetektors korrigiert werden, d.h., die Intensitäten müssen von einer Fläche auf eine Kugeloberfläche projiziert werden, wobei diese Korrektur im Zentrum des Flächendetektors quasi null ist und zum Rand hin einen größeren Einfluss hat. Im vorliegenden Fall wurde diese Mittelung des Spektrums in einem begrenzten Bereich durchgeführt (farbig unterlegt in Abb. 7.18). Der Grund ist eine zusätzliche Verzerrung des Spektrums durch das Strahlprofil. In vertikaler Richtung entspricht dieses nahezu einem Gaußprofil, wohingegen das Profil in horizontaler Richtung zwei überlagernden Gaußprofilen entspricht. Demzufolge kann es zu einer Aufspaltung der Beugungslinien in horizontaler Richtung kommen (äußerer Bereich des Detektors). Aus diesem Grund wurde das eindimensionale Spektrum nur aus den Messdaten in vertikaler Streurichtung berechnet.

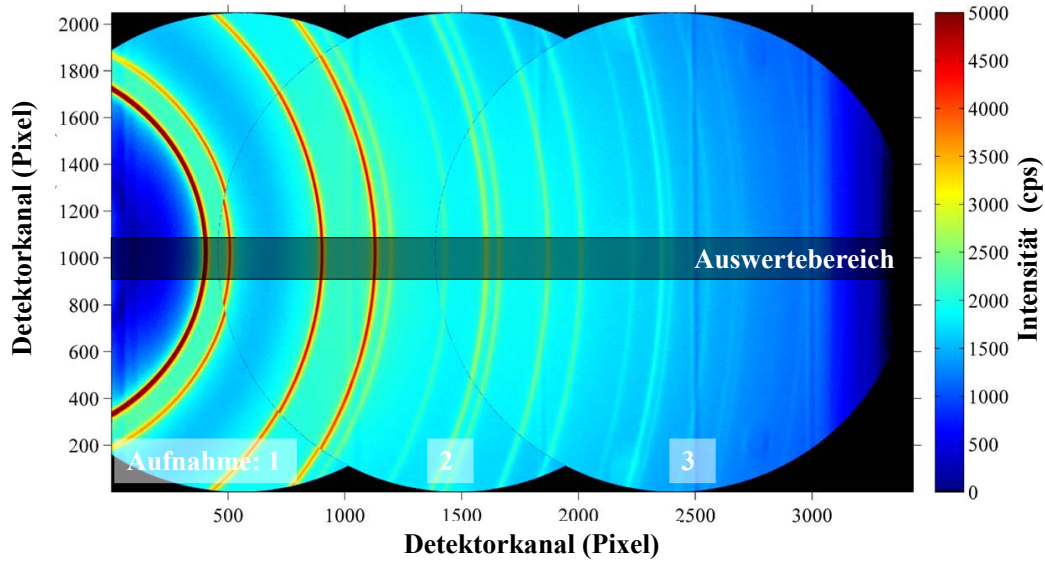


Abbildung 7.18: Dargestellt ist das 2D-Diffraktogramm der Probe S3 aufgenommen mit einem Flächendetektor. Es wurden drei separate Aufnahmen zu einem gesamten Diffraktogramm zusammengefügt (unkorrigierte Daten). Das Spektrum ist um 90° im Uhrzeigersinn gedreht. Das Diffraktogramm wurde im markierten Bereich ausgewertet.

In Abbildung 7.19 ist das Ergebnis der Mittelung dargestellt (schwarze Linie). Bei der Mittelung des Spektrums wurden die Verzerrungseffekte korrigiert. Zusätzlich ist das Spektrum der Probe S9 eingezeichnet (rote Linie). Beide Spektren zeigen intensive Beugungslinien, wobei die Peakhöhen für die Probe S9 höher sind im Vergleich zur Probe S3.

Dies kann mit einer höheren Konzentration an kristalliner Phase in der Glaskeramik erklärt werden. Weiterhin fällt auf, dass die Peaks der Probe S3 breiter als die der Probe S9 sind. Schmalere Peaks bedeuten größere Kohärenzlänge, größere kristalline Partikel in der Glaskeramik.

Zusätzlich zu den beiden Spektren der Probe S3 und S9 sind in Abb. 7.19 die Peaklagen von PbF_2 (kubisch) und CdF_2 (kubisch) eingezeichnet. Die Peaklagen stimmen nicht bzw. nur begrenzt mit denen der Proben überein. Die Anzahl und Gruppierung der Peaks der Proben passen mit denen des PbF_2 zusammen, wobei die Peaks der Proben um etwa $0.8\text{--}1.5^\circ$ zu größeren Winkeln verschoben sind. Eine Übereinstimmung der Anzahl und Gruppierung der Peaks mit CdF_2 hingegen ist nicht gegeben. Demzufolge ist es wahrscheinlicher, dass die Nanokristalle vorwiegend aus PbF_2 aufgebaut sind und das CdF_2 nicht oder nur sehr schwach konzentriert in den Teilchen vorkommt. Die Verschiebung der Peaklagen der Proben relativ zu denen des PbF_2 kann auf einen Mischkristall hindeuten sowie auf vorhandene Eigenspannungen in der Glaskeramik. Beide Effekte können Beugungslinien in ihrer Lage verschieben.

7.4.3 Zusammenfassung der XRD-Ergebnisse

Die XRD-Messungen konnten zeigen, dass die hergestellten Glaskeramikproben kristalline Nanopartikel enthalten. Aus der Anzahl und Anordnung der Beugungslinien lässt sich schlussfolgern, dass ein Mischkristall vorliegt, mit dem Hauptanteil PbF_2 . Das CdF_2 scheint in diesem Zusammenhang keinen oder einen geringen Einfluss zu haben. Ein Vergleich der gemessenen Spektren mit denen aus anderen Probenchargen (siehe Diplomarbeit Roman Wurth [101])

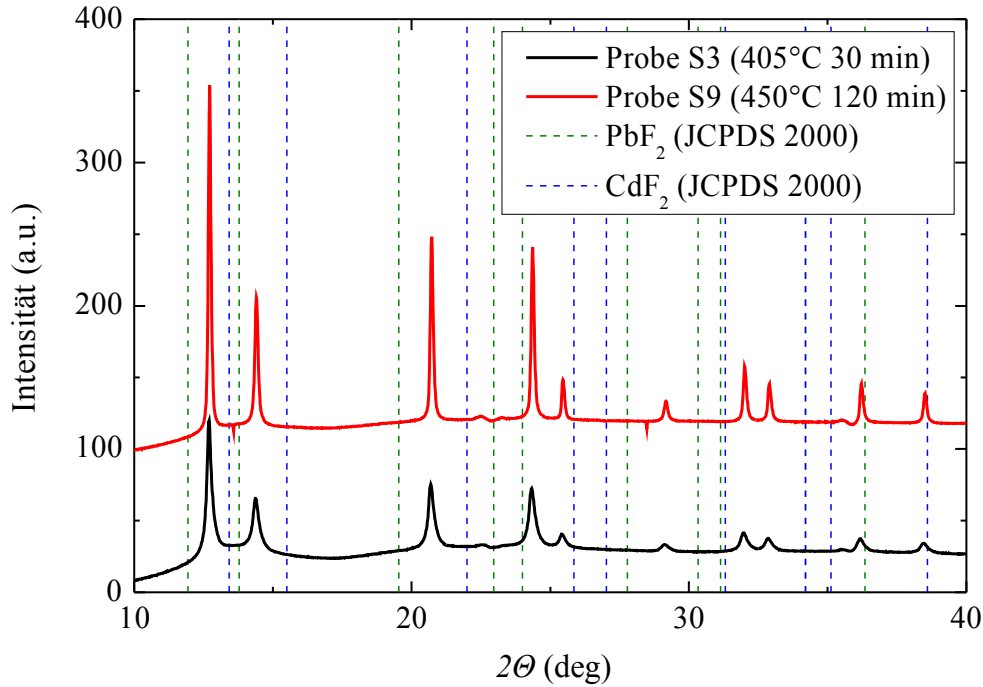


Abbildung 7.19: Dargestellt sind die beiden Diffraktogramme der Proben S3 und S9. Als Vergleich sind die Peaklagen von reinem PbF_2 und CdF_2 eingezeichnet. Röntgenenergie: 17.055 keV.

zeigt, dass die Spektren prinzipiell identisch sind. Die unterschiedlichen Peaklagen sind durch die verwendete Röntgenenergie vorgegeben. Je höher die Röntgenenergie, desto kleiner sind die Beugungswinkel.

Weiterhin konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, am 7T-MPW-SAXS Messplatz Röntgendiffraktionsmessungen mit einem zweidimensional ortsauflösenden Flächendetektor durchzuführen. Ein Vorteil gegenüber Standard XRD-Messungen mit Laborgeräten ist die geringe Messzeit von wenigen Minuten pro Aufnahme bei gleicher oder besserer Statistik der Daten.

Für zukünftige XRD-Messungen wäre von Interesse, eine Entfaltung⁴ der zweidimensionalen Spektren mit dem Strahlprofil durchzuführen, um die gesamten zweidimensionalen Spektren in die Mittelung einzubeziehen, was wiederum die Statistik der eindimensionalen Spektren erhöht. Die Durchführung einer Entfaltung der Spektren bedingt weitere experimentelle sowie theoretische Überlegungen. Insbesondere die experimentelle Bestimmung des Strahlprofils am Ort der Probe stellt hierbei ein Problem dar, da dieses von vielen Strahlrohrparametern (Blendenöffnungen, Fokussierung, Röntgenenergie, etc.) abhängt.

⁴Eine Entfaltung (Dekonvolution) bezeichnet die Umkehrung der Faltungsoperation, welche eine mathematische Transformationsvorschrift ist.

8 Nanostruktur und nanochemische Analyse der getemperten Glaskeramiken

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der ASAXS-Experimente in einem ersten Schritt qualitativ und in einem zweiten Schritt quantitativ diskutiert. Für Letzteres wird eine entwickelte nichtlineare Regressionsroutine vorgestellt. In diesem Zusammenhang werden die Konvergenzeigenschaften der implementierten numerischen Algorithmen näher untersucht. Im Anschluss werden Ergebnisse der nichtlinearen Regression der *ex situ* getemperten Probe S3 vorgestellt und hinsichtlich der Nanostruktur diskutiert.

Anschließend wird der berechnete energieabhängige Streukontrast quantitativ ausgewertet. In diesem Zusammenhang wird die eigens dafür entwickelte nichtlineare Regressionsroutine mit den implementierten Randbedingungen und „Penalties“ vorgestellt.

Weiterhin werden die durchgeführten ASAXS-Simulationen diskutiert, welche auf den Ergebnissen der Nanostrukturanalyse und der nanochemischen Zusammensetzungsanalyse der ASAXS-Experimente basieren.

8.1 Qualitative Auswertung der ASAXS-Ergebnisse

Die TEM-Aufnahmen der Glaskeramiken (siehe Abb. 7.16 und 7.17) lassen auf ein Zweiphasensystem schließen, d. h. eine Teilchenphase und eine Glasmatrixphase. Kann ein Zweiphasensystem die Energieabhängigkeit der Kleinwinkelstreu曲ven erklären? Gemäß Gleichung (2.13) ist der differenzielle Streuquerschnitt proportional zum Quadrat der Elektronendichtedifferenz $\Delta\rho(E)$ zwischen den beiden Phasen (bezeichnet als T für Teilchen und M für Matrix), welche von der Röntgenenergie E abhängen kann. Für ein Zweiphasensystem existieren genau 6 verschiedene Möglichkeiten für die Energieabhängigkeit des effektiven Elektronendichteprofiles, die im Folgenden qualitativ diskutiert werden.

In Abbildung 8.1 sind die beiden effektiven Elektronendichteprofile eines Zweiphasensystems dargestellt unter der Annahme, dass die resonante Atomsorte nur in der Teilchenphase T vorhanden ist. Im Fall **Ia** (siehe Abb. 8.1) wird angenommen, dass die effektive Elektronendichte der Teilchenphase größer als die der Glasmatrix ist ($\eta_T(E) > \eta_M(E)$). Nach Gleichung (2.14) kann dieses einerseits durch eine höhere makroskopische Dichte und andererseits durch schwerere Elemente in der Teilchenphase der Fall sein. Für die schematisch dargestellte Energieabhängigkeit wurde vorausgesetzt, dass die Energie $E_2 > E_1$ und E_2 kleiner als die Energie der Röntgenabsorptionskante der resonanten Atomsorte ist. Im Fall **Ib** ist angenommen, dass die effektive Elektronendichte der Glasmatrix größer ist als die der Teilchenphase ($\eta_T(E) < \eta_M(E)$).

Der Streukontrast im Fall **Ia** nimmt mit zunehmender Energie im Röntgenabsorptionsvorkantenbereich ab ($\Delta\rho(E_2) < \Delta\rho(E_1)$), ein solches Verhalten der differentiellen Streuquerschnitte wurde für die Probe S3 sowie die Probe S9 an den Röntgenabsorptionskanten Er-L3, Yb-L3 und Pb-L3 festgestellt (siehe Abb. 7.9). Der Streukontrast im Fall **Ib** nimmt mit zunehmender Energie zu ($\Delta\rho(E_2) > \Delta\rho(E_1)$), ein solches Verhalten der differentiellen Streuquerschnitte konnte für die Messungen an der Röntgenabsorptionskante Cd-K festgestellt werden. Wenn der Fall **Ia** für die untersuchten Glaskeramiken eintritt, dann kann das Cadmium nicht in der Teilchenphase wie Erbium, Ytterbium und Blei sein, da dann auch

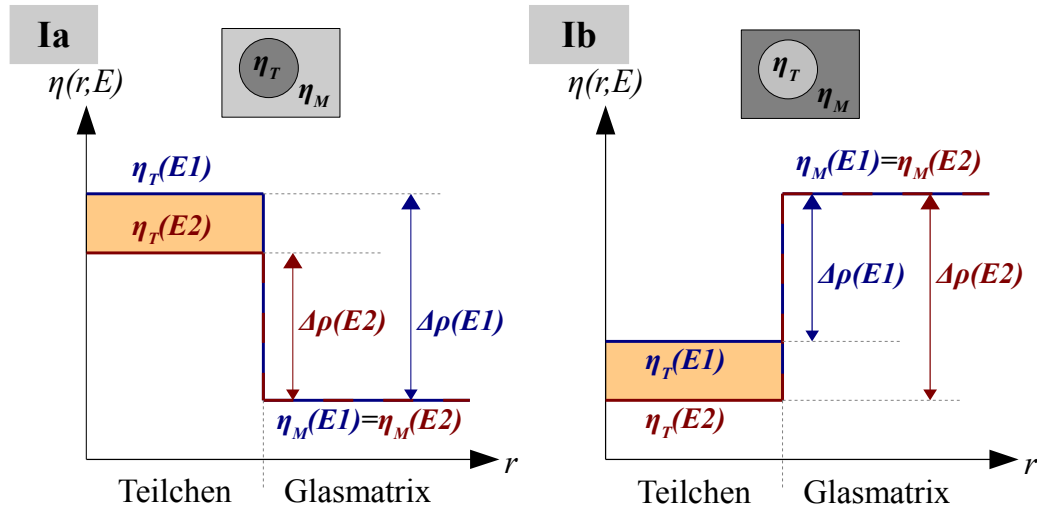


Abbildung 8.1: Schematische Darstellung der Energieabhängigkeit des effektiven Elektronendichteprofils eines Zweiphasensystems unter der Annahme, dass die resonante Atomsorte nur in der Teilchenphase T vorkommt. **(Ia)** Die Elektronendichte der Teilphase ist größer als die Elektronendichte der Glasmatrix M . **(Ib)** Die Elektronendichte der Teilchenphase T ist geringer als die der Glasmatrix M . Für die Röntgenenergien $E1$ und $E2$ gelten folgende Aussagen: $E2 > E1$ und beide Energien liegen unterhalb der Röntgenabsorptionskantenenergie der resonanten Atomsorte.

für das Cadmium der Fall **Ia** gelten müsste. Weiterhin kann festgehalten werden, dass beide Fälle, **Ia** und **Ib**, nicht parallel in einem System festgestellt werden können.

In Abbildung 8.2 sind die beiden effektiven Elektronendichteprofile dargestellt unter der Annahme, dass die resonante Atomsorte nur in der Glasmatrix M vorliegt. Für die Darstellung wurde vorausgesetzt, dass die Energie $E2 > E1$ und $E2$ unterhalb der Energie der Röntgenabsorptionskante des resonanten Elementes liegt. Hieraus ergeben sich 2 mögliche Fälle. Im Fall **IIa** ist die effektive Elektronendichte der Teilchenphase, welche als energieunabhängig angenommen werden kann, größer als die energieabhängige effektive Elektronendichte der Glasmatrix. Dieses entspricht einer Zunahme des Streukontrastes mit zunehmender Röntgenenergie im Absorptionsvorkantenbereich. Dieses energieabhängige Verhalten der differentiellen Streuquerschnitte konnte für die Messungen an der Cd-K Röntgenabsorptionskante festgestellt werden (siehe Abb. 7.9). Der zweite Fall **IIb** (größere effektive Elektronendichte der Glasmatrix) entspricht einer Abnahme des Streukontrastes bei zunehmender Röntgenenergie im Vorkantenbereich der Röntgenabsorptionskante des resonanten Elementes. Dieses energieabhängige Verhalten konnte für die Messungen an der Er-L3, Yb-L3 und Pb-L3 Röntgenabsorptionskante festgestellt werden.

Es kann geschlussfolgert werden, dass entweder der Fall **Ia** mit **IIa** oder **Ib** mit **IIb** im untersuchten Glassystem unter der Annahme eines Zweiphasenmodells vorliegt. Aufgrund der XRD-Ergebnisse, welche zeigen, dass die kristalline Phase hauptsächlich PbF_2 beinhaltet, kann davon ausgegangen werden, dass das Blei in der Teilchenphase vorliegt. Dieses bedingt, dass Erbium und Ytterbium in der Teilchenphase vorhanden sind (Fall **Ia**) und Cadmium in der Glasmatrix angereichert ist (**IIa**). Der Fall **Ib** mit **IIb** kann ausgeschlossen werden, da die effektive Elektronendichte der Blei enthaltenden Phase deutlich höher sein sollte im Gegensatz zur Glasmatrix mit den Glas bildenden Komponenten (O, B, Al, F).

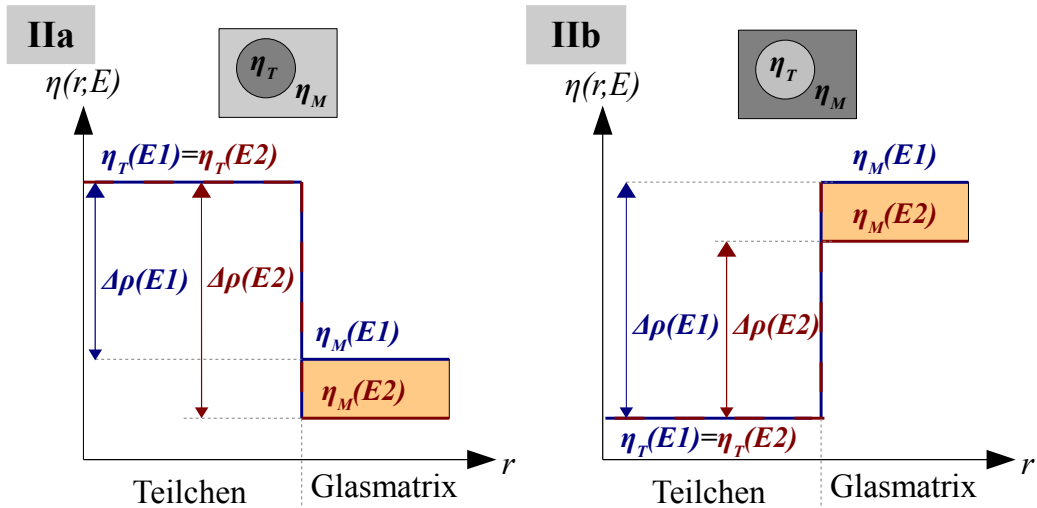


Abbildung 8.2: Schematische Darstellung der Energieabhängigkeit des effektiven Elektronendichteprofiles eines Zweiphasensystems unter der Annahme, dass die resonante Atomsorte nur in der Glasmatrix M vorkommt. **(IIa)** Die Elektronendichte der Teilchenphase ist größer als die Elektronendichte der Glasmatrix M . **(IIb)** Die Elektronendichte der Teilchenphase T ist geringer als die der Glasmatrix M .

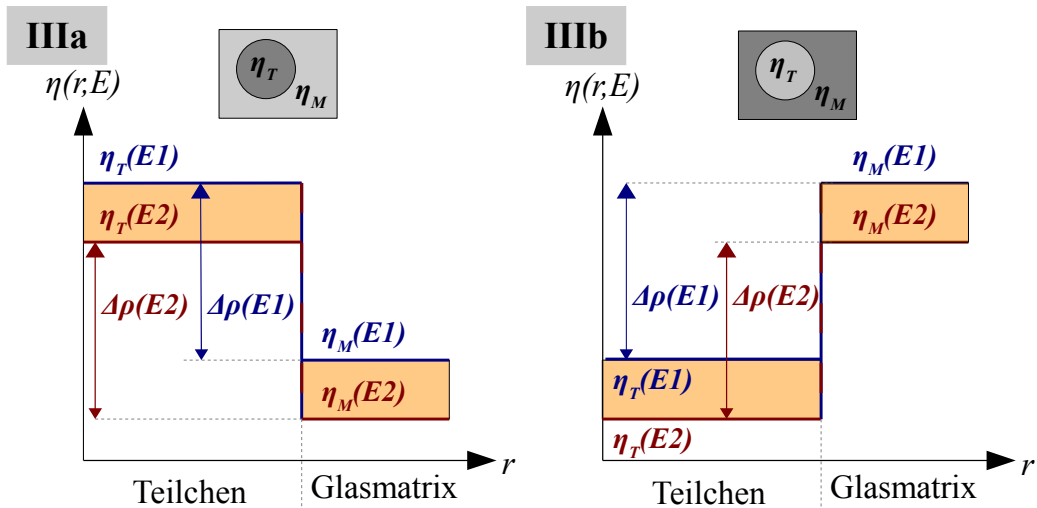


Abbildung 8.3: Schematische Darstellung der Energieabhängigkeit des effektiven Elektronendichteprofiles eines Zweiphasensystems unter der Annahme, dass die resonante Atomsorte in beiden Phasen (Teilchen und Matrix) vorkommt. **(IIIa)** Die Elektronendichte der Teilchenphase ist größer als die Elektronendichte der Glasmatrix M . **(IIIb)** Die Elektronendichte der Teilchenphase T ist geringer als die der Glasmatrix M .

Die betrachteten vier Fälle (**Ia**, **Ib**, **IIa** und **IIb**) gelten für ein Probensystem, in dem das resonante Element nur in einer der beiden Phasen vorkommt. Für komplexere Probensysteme (viele Elemente) kann es sein, dass das resonante Element in unterschiedlicher Konzentration in beiden Phasen vorkommt. In diesem Fall ist die Energieabhängigkeit des Streukontrastes von vielen Parametern abhängig (siehe Gleichung (2.14)). In Abbildung 8.3 sind die beiden effektiven Elektronendichteprofile für diesen Fall schematisch dargestellt. Im Fall **IIIa** ist die effektive Elektronendichte der Teilchenphase größer als die der Glasmatrix. Im Fall **IIIb** ist die effektive Elektronendichte der Glasmatrix größer als die der Teilchenphase. Die jeweilige Änderung der effektiven Elektronendichten der beiden Phasen mit einer Änderung der Röntgenenergie im Absorptionskantenvorbereich eines resonanten Elementes hängt von der Konzentration des Elementes in der zugehörigen Phase sowie von deren Massendichte (g/cm^3) ab. Demzufolge kann der Streukontrast für beide Fälle, **IIIa** und **IIIb**, ab- bzw. zunehmen bei steigender Röntgenenergie im Absorptionskantenvorbereich. Es gibt auch den Spezialfall bei dem sich die effektiven Elektronendichten der beiden Phasen parallel verschieben. In diesem Fall ist der Streukontrast energieunabhängig. Ein solcher denkbarer Fall, wie in Abb. 8.3, wurde bis jetzt noch *nicht* experimentell gefunden.

Für die untersuchten Glaskeramiken kann geschlussfolgert werden, dass entweder der Fall **Ia** mit **IIa** oder der Fall **IIIa** vorliegt. Für eine explizite Quantifizierung, welcher Fall tatsächlich vorliegt, wird eine quantitative Auswertung der differentiellen Streuquerschnitte benötigt, insbesondere des energieabhängigen Streukontrastes. Von den XRD-Ergebnissen, welche keine Cadmiumfluorid Beugungslinien zeigen, und den diskutierten Energieabhängigkeiten kann gefolgert werden, dass der Fall **Ia** mit **IIa** der wahrscheinlichste Fall für die Glaskeramiken ist, d. h., Blei, Erbium und Ytterbium sind in der Teilchenphase angereichert und das Cadmium in der Glasmatrixphase.

Die TEM-Aufnahmen implizieren, dass die Glaskeramik ein Zweiphasensystem ist. Während der quantitativen Auswertung wird das denkbare Dreiphasensystem eines Kern-Hülle-Partikels in einer Glasmatrix diskutiert, welches sich als nicht plausibel herausstellen wird.

8.2 Quantitative theoretische Beschreibung der ASAXS-Kurven

Ausgangspunkt für eine quantitative Auswertung ist ein theoretisches Modell, das die differentiellen Streuquerschnitte beschreibt. Ausgehend von Gleichung (2.9) wird ein sogenannter Formfaktor $F(q, R)$ für die Teilchen benötigt. In Abbildung 8.4 ist ein Ausschnitt der in Abb. 7.16 gezeigten TEM-Aufnahme dargestellt. Die Nanopartikel lassen sich in erster Näherung durch Rotationsellipsoid-Teilchen approximieren, welche sich vorzugsweise an den spitzen Seiten berühren oder überlappen. Der Form-Faktor für Rotationsellipsoid-Teilchen ist gegeben durch [10]

$$F(q, R, \zeta) = \int_0^{\pi/2} \left(3 \frac{\sin(qRK(\zeta, \alpha)) - qRK(\zeta, \alpha) \cos(qRK(\zeta, \alpha))}{(qRK(\zeta, \alpha))^3} \right)^2 \cos(\alpha) d\alpha. \quad (8.1)$$

Wobei $K(\zeta, \alpha)$ wie folgt definiert ist

$$K(\zeta, \alpha) = \sqrt{\cos(\alpha)^2 + \zeta^2 \sin(\alpha)^2}. \quad (8.2)$$

Die Variable R in Gleichung (8.1) beschreibt die beiden gleich großen Achsen eines Rotationsellipsoids, wohingegen die dritte Achse durch $\zeta \cdot R$ definiert ist, d. h., ζ beschreibt das Verhältnis der unterschiedlichen Achsen eines Rotationsellipsoids. Die Integration in Gleichung (8.1) wird über den Winkel α von 0 bis $\pi/2$ durchgeführt.

chung (8.1) über den Winkel α von 0 bis $\pi/2$ ist eine mathematische Mittelung über die möglichen Orientierungen. Die Variable q in Gleichung (8.1) ist der Betrag des Streuvektors. Das Volumen eines Rotationsellipsoids ist durch folgende Beziehung gegeben

$$V(R, \zeta) = \frac{4}{3}\pi\zeta R^3. \quad (8.3)$$

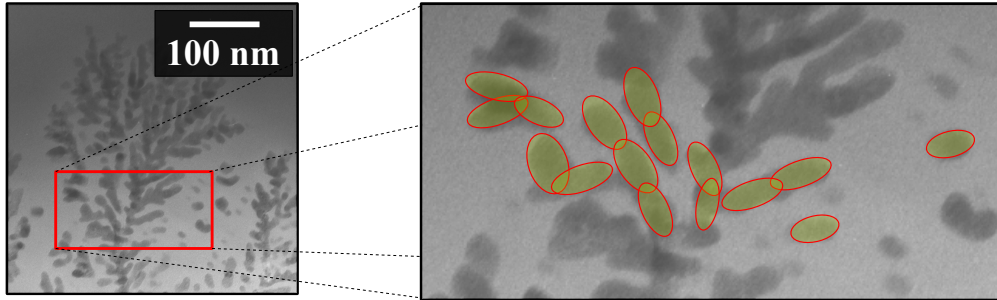


Abbildung 8.4: Dargestellt ist ein Ausschnitt aus der in Abb. 7.16 gezeigten TEM-Aufnahme. Die Nanopartikel lassen sich in erster Näherung durch Rotationsellipsoid-Teilchen approximieren (siehe Vergrößerung), wobei sich die Rotationsellipsoide vorzugsweise an den spitzen Seiten berühren/überlappen können.

Die TEM-Aufnahmen sowie der Verlauf der Streukurven implizieren, dass die Teilchen einer Größenverteilung genügen und nicht monodispers in ihrer Größe sind. Gleichung (2.9) trägt dieser Tatsache durch eine Größenverteilungsfunktion $P(R)$ Rechnung. Nukleation und Wachstumsprozesse in amorphen Umgebungen führen häufig auf eine logarithmische Normalverteilung für die Größe der Nanopartikel [106, 107], welche wie folgt definiert ist

$$P(R, \mu, \sigma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma R} \exp\left(-\frac{(\ln(R) - \mu)^2}{2\sigma^2}\right). \quad (8.4)$$

Der Erwartungswert der logarithmischen Normalverteilung in dieser Schreibweise ist durch

$$\langle R \rangle = \exp\left(\mu + \frac{\sigma^2}{2}\right) \quad (8.5)$$

und die Standardabweichung durch

$$\delta \langle R \rangle = \sqrt{\exp(2\mu + \sigma^2)(\exp(\sigma^2) - 1)} \quad (8.6)$$

gegeben.

Prinzipiell ist das theoretische Modell für die Beschreibung der Kleinwinkelstreuung durch Gleichung (2.9) und (8.1) - (8.4) vollständig beschrieben, wenn der Volumenanteil der Nanopartikel kleiner als 1 % beträgt. Die TEM-Aufnahmen implizieren, dass der lokale Volumenanteil (siehe Bereich B in Abb. 7.16) deutlich größer ist und im Bereich von 20 % zu erwarten ist. Dieses bedingt die Implementierung eines Strukturfaktors in Gleichung (2.9), welcher der gegenseitigen Wechselwirkung der Teilchen untereinander Rechnung trägt. Aufgrund des zu erwartenden hohen lokalen Volumenanteils ist die Implementierung des Strukturfaktors $S(q, R_P, \nu)$ in der „lokalen monodispersen Approximation“ zu wählen [108]. Die modifizierte Gleichung (2.9) für die Beschreibung der differentiellen Streuquerschnitte ist durch folgende

Beziehung gegeben

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(q, E) = |\Delta\rho(E)|^2 \int_0^\infty P(R, \mu, \sigma) V(R, \zeta)^2 F(q, R, \zeta) S(q, R_P, \nu) dR + B(q, E). \quad (8.7)$$

Der Faktor $\Delta\rho(E)$ beschreibt den energieabhängigen Streukontrast. Der zweite Summand $B(q, E)$ in Gleichung (8.7) beschreibt den energieabhängigen Streuuntergrund. Auf diesen wird später näher eingegangen. Welcher Strukturfaktor $S(q, R_P, \nu)$ beschreibt die quasi dendritische Anordnung der Nanopartikel am besten?

In Abbildung 8.5 ist eine schematische Darstellung des benötigten Strukturmodells gezeigt. Die Rotationsellipsoide sind in Grün dargestellt. Um eine pseudo-dendritische Anordnung zu gewährleisten, ist es zweckmäßig, ein virtuelles Teilchen mit gleichem Zentrum um das eigentliche anzuordnen. Innerhalb dieses virtuellen Teilchens darf sich kein weiteres Teilchen aufhalten, d.h., das virtuelle Teilchen definiert einen Abstoßungsbereich, indem sich zwei Teilchen abstoßen und diesen Raum nicht einnehmen können. Die Rotationsellipsoide berühren oder überlappen sich vorzugsweise an den spitzen Seiten (siehe Abb. 8.4). Dieses kann bedeuten, dass in diesen Bereichen kein virtueller Abstoßungsbereich vorliegt. Weiterhin ist in Abb. 8.4 zu erkennen, dass sich die Teilchen selten an den stumpfen Seiten berühren. Dieses lässt darauf schließen, dass es hier einen virtuellen Abstoßungsbereich geben kann. Aus diesen beiden Gründen wird das virtuelle Teilchen in erster Näherung als eine Kugel mit dem Abstoßungsradius R_P angenommen. Andere geometrische Formen für den virtuellen Abstoßungsbereich, wie beispielsweise Rotationsellipsoid oder Ellipsoid, sind denkbar und wurden getestet. In Abbildung 8.5 sind die virtuellen Abstoßungsbereiche in Rot dargestellt.

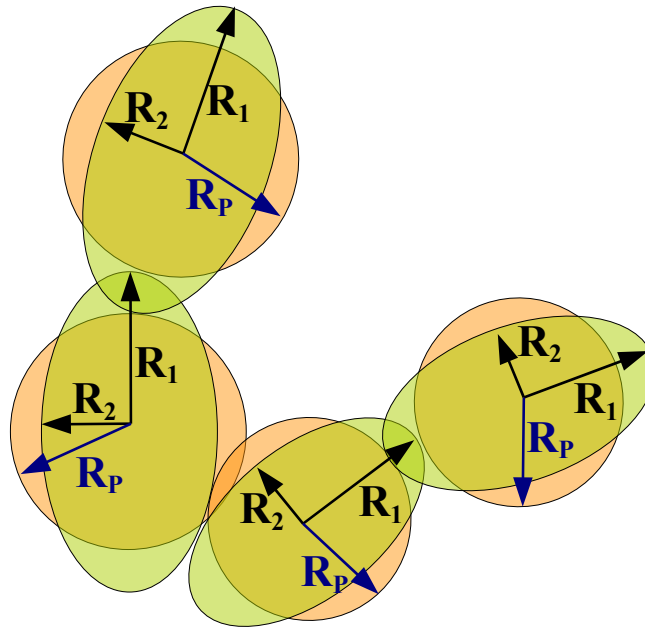


Abbildung 8.5: Schematische Darstellung des Strukturmodells und dessen drei Radien. R_1 und R_2 sind die beiden Radien, die das Rotationsellipsoid-Teilchen definieren (grün). R_P ist der Abstoßungsradius, welcher den virtuellen Abstoßungsbereich (rot) definiert. Innerhalb dieses Bereiches darf kein weiteres Teilchen (grün) sein. Für die drei Radien wird im Strukturmodell eine Größenverteilungsfunktion angenommen.

Die mathematische Beschreibung des Abstoßungsbereiches bedingt die Annahme eines Potentials $U(r)$, welches die interpartikulären Wechselwirkungen beschreibt. Für das gewählte Modell eines kugelförmigen virtuellen Bereiches kann in erster Näherung das folgende Potential angenommen werden:

$$U(r) = \begin{cases} \infty & ; 0 < r \leq R_2 \\ -\epsilon & ; R_2 < r \leq R_P \\ 0 & ; r > R_P \end{cases} \quad (8.8)$$

Hierbei entspricht R_2 dem Radius der beiden identischen Achsen des Rotationsellipsoids und R_P repräsentiert den Radius des virtuellen Abstoßungsbereiches. Abbildung 8.6 illustriert den Verlauf des Potentials $U(r)$, das durch Gleichung (8.8) beschrieben wird. Der Parameter ϵ in Gleichung (8.8) beschreibt die Stärke des Abstoßungsbereiches.

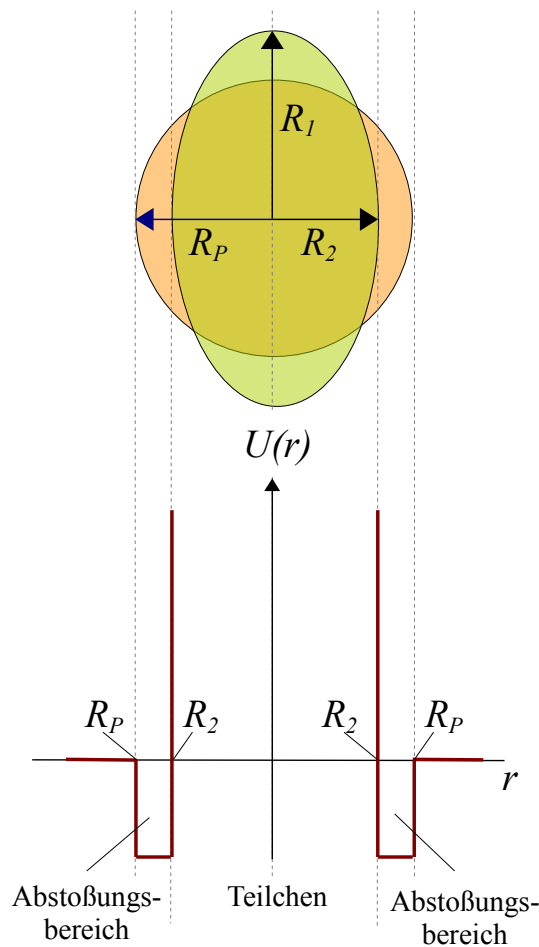


Abbildung 8.6: Potenzialverlauf $U(r)$ für die theoretische Beschreibung der interpartikulären Wechselwirkung der Nanopartikeln. Das Potential wird als rotationssymmetrisch um die Rotationsellipsoidachse R_1 angenommen.

Der Strukturfaktor $S(q, R_P, \nu)$ für das durch Gleichung (8.8) beschriebene Potential wurde von Percus und Vrij analytisch hergeleitet [109, 110] und wird als Harte-Kugel-Modell

bezeichnet. Der Strukturfaktor $S(q, R_P, \nu)$ ist durch die folgenden Beziehungen definiert

$$S(q, R_P, \nu) = \frac{1}{1 + 24\nu \frac{G(2qR_P, \nu)}{2qR_P}}. \quad (8.9)$$

$$G(x, y) = \alpha(y) \frac{\sin(x) - x \cos(x)}{x^2} + \beta(y) \frac{2x \sin(x) + (2 - x^2) \cos(x) - 2}{x^3} + \gamma(y) \frac{-x^4 \cos(x) + 4((3x^2 - 6) \cos(x) + (x^3 - 6x) \sin(x) + 6)}{x^5} \quad (8.10)$$

$$\alpha(y) = \frac{(1 - 2y)^2}{(1 - y)^4} \quad \beta(y) = -6y \frac{(1 + y/2)^2}{(1 - y)^4} \quad \gamma(y) = \frac{y}{2} \alpha(y). \quad (8.11)$$

Ausgehend von der Tatsache, dass das mathematische Modell die drei Radien R_1 , R_2 und R_P als Parameter beinhaltet und eine Größenverteilung zugrunde gelegt werden muss, stellt sich die Frage, ob jeder Parameter einer eigenen Größenverteilung genügen muss. Demzufolge müsste Gleichung (8.7) modifiziert werden. Ein Nachteil dieses Ansatzes ist, dass sich die Anzahl der zu bestimmenden Parameter von vier (μ, σ, ζ, R_P) auf sechs erhöhen würde, pro Verteilung zwei Parameter. Alternativ gibt es auch die Möglichkeit eine Größenverteilung für den Radius R_2 einzuführen (Parameter μ und σ) und die beiden anderen Radien R_1 und R_P skalieren mit diesem, d. h., $R_1 = \zeta \cdot R_2$ und $R_P = \kappa \cdot R_2$. Dieses entspricht vier zu bestimmenden Parametern ($\mu, \sigma, \zeta, \kappa$) und Gleichung (8.7) kann direkt angewendet werden. Beide Ansätze wurden getestet mit dem Ergebnis, dass die Angleichungen der differenziellen Streuquerschnitte im Bereich der Fehlertoleranzen durch beide Ansätze gleich sind. Aus mathematischer Sicht ist demzufolge die zweite Variante mit nur vier zu bestimmenden Parameter der ersten Variante mit sechs Parameter vorzuziehen. Alle folgenden Auswertungen wurden mit dem zweiten Ansatz für die Radien durchgeführt.

Der Term $B(q, E)$ in Gleichung (8.7), welche die energieabhängige Untergrundstreuung beschreibt, kann durch die folgende Beziehung mathematisch erfasst werden

$$B(q, E) = c_0(E) + c_1(E)q^{-c_2(E)}. \quad (8.12)$$

Wobei die zu bestimmenden energieabhängigen Parameter $c_0(E)$, $c_1(E)$ und $c_2(E)$ nur positive Werte annehmen dürfen. In der Literatur werden die drei Parameter in der Regel als energieunabhängig betrachtet. Diese Annahme ist nicht oder nur teilweise zulässig. Der Parameter $c_0(E)$ beschreibt das isotrope Fluktuationsniveau der Probe sowie den Beitrag der resonanten Raman-Streuung, welche bei Röntgenenergien unterhalb der Röntgenabsorptionskante des jeweiligen Elementes auftritt. Die Stärke der resonanten Raman-Streuung nimmt mit zunehmender Energie unterhalb der Absorptionskante zu. Infolgedessen muss der Parameter $c_0(E)$ von der Röntgenenergie abhängen. Der zweite Term in Gleichung (8.12) beschreibt die Untergrundstreuung, welche durch Oberflächenrauigkeit, Mehrfachstreuung und übergeordnete Strukturen im Mikrometerbereich entsteht. Die Stärke des Beitrages der Mehrfachstreuung hängt von der Absorption der Röntgenstrahlung in der Probe ab, welche von der Röntgenenergie abhängt. Des Weiteren sind die übergeordneten Strukturen im Mikrometerbereich auch mit den resonanten Atomen verknüpft, wodurch dieser Beitrag eine Energieabhängigkeit aufweisen kann. Infolgedessen müssen die beiden Parameter $c_1(E)$ und $c_2(E)$ von der Energie abhängen.

Die Gleichung (8.7), unter Berücksichtigung der Gleichungen (8.1-8.4, 8.9 und 8.12), stellt die Grundlage des theoretischen Strukturmodells für die Beschreibung der im Experiment gemessenen differenziellen Streuquerschnitte dar. Das theoretische Modell benötigt 9 Parameter,

Tabelle 8.1: Auflistung der benötigten Parameter der mathematischen Modellstreu­kurve. Die ersten fünf Parameter zeigen keine Energieabhängigkeit, wohingegen die letzten vier diese aufweisen.

Parameter	Beschreibung	Energieabhän­gigkeit
μ und σ	Parameter für die logarithmische Normalverteilung des Radius R_2	Nein
ζ	Verhältnis der beiden unterschiedlichen Achsen der Rotationsellipsoide ($R_1 = \zeta \cdot R_2$)	
κ	Skalierungsfaktor für den Abstoßungsradius ($R_P = \kappa \cdot R_2$)	
ν	Lokaler Volumenanteil der Nanopartikel	
$\Delta\rho(E)$	Streukontrast zwischen den beiden Phasen	Ja
$c_0(E)$	Fluoreszenz und resonante Raman-Streuung	
$c_1(E)$ und $c_2(E)$	Untergrundstreuung von Oberflächenrauigkeit und übergeordneten Strukturen auf Mikrometer Skala.	

welche pro Streukurve bestimmt werden müssen. Im nächsten Abschnitt wird die nichtlineare Regressionsroutine vorgestellt, die für die Bestimmung der freien Modellparameter entwickelt wurde.

8.3 Entwicklung einer nichtlinearen Regressionsroutine für ASAXS-Experimente

8.3.1 Konzept der simultanen nichtlinearen Regression

Für die Modellierung der differentiellen Streuquerschnitte mittels Gleichung (8.7) müssen 9 unbekannte Parameter pro Streukurve (pro Röntgenenergie) bestimmt werden. Insgesamt ergibt dies 216 freie Parameter für die Streukurven, die bei 24 verschiedenen Röntgenenergien gemessen worden sind. Jede Streukurve umfasst 150 Stützstellen (q -Werte). Das macht insgesamt 3600 differentiellen Streuquerschnitte $d\sigma/d\Omega(q)$, d.h., ein Parameter muss aus 16.7 Stützstellen bestimmt werden. Aus statistischer Sicht ist dieses Verhältnis prinzipiell akzeptabel. Die Durchführung einer simultanen nichtlinearen Regression kann dieses Verhältnis verbessern. Während einer simultanen nichtlinearen Regression kann die Energieunabhängigkeit einiger Parameter ausgenutzt werden. In Tabelle 8.1 ist eine Übersicht der 9 benötigten freien Modellparameter und deren Bezeichnung sowie Bedeutung aufgelistet. Die Parameter μ , σ , ζ und κ müssen als röntgenenergieunabhängig angenommen werden, da diese Parameter die Geometrie der Nanoteilchen und deren Wechselwirkungen definieren. Diese Eigenschaften können nicht von der verwendeten Röntgenenergie im Experiment abhängen. Dasselbe gilt

auch für den lokalen Volumenanteil ν . Demzufolge müssen diese fünf Parameter für alle 24 Streukurven (verschiedene Röntgenenergien) exakt gleich sein, d. h., für die Regression werden 5 anstelle von $24 \cdot 5 = 120$ Parametern benötigt.

Der Streukontrast $\Delta\rho(E)$ sowie die Untergrundstreuung beschreibenden Parameter $c_0(E)$, $c_1(E)$ und $c_2(E)$ hängen von der Röntgenenergie E ab, d. h., für die 24 Streukurven werden 96 energieabhängige Parameter benötigt. Insgesamt benötigt eine simultane nichtlineare Regression der differentiellen Streuquerschnitte 101 Parameter im Gegensatz zu 216 Parametern, wenn die Regression einzeln für jede Energie durchgeführt wird. Für eine simultane nichtlineare Regression aller Streukurven ergibt sich ein Verhältnis von Stützstellen zu freien Parametern von 35.6. Das entspricht effektiv 4.3 Parametern pro Streukurve im Gegensatz zu 9 bei einer separaten Regression.

Für die Umsetzung der simultanen nichtlinearen Regression wurde ein objektorientiertes Programm in der Programmiersprache Matlab entwickelt, welches universell eingesetzt werden kann. Das grundlegende Konzept der Matlab-Klasse¹ wird im Folgenden vorgestellt. Das Programm minimiert das wie folgt definierte Chi-Quadrat

$$\chi^2 = \sum_i \sum_j \left(\frac{Y(q_i, E_j, \vec{P}, \vec{Q}_j) - \frac{d\sigma}{d\Omega}(q_i, E_j)}{\delta(q_i, E_j)} \right)^2. \quad (8.13)$$

Die experimentell gemessenen differentiellen Streuquerschnitte sind durch $d\sigma/d\Omega(q_i, E_j)$ und die dazugehörigen Messfehler durch $\delta(q_i, E_j)$ gegeben. Die anzugleichenden Modellstreukurven sind durch die Funktion $Y(\dots)$ gegeben. Hierfür ist es zweckmäßig, zwei Vektoren einzuführen, welche die benötigten Parameter definieren. Der Vektor \vec{P} definiert alle energieunabhängigen Parameter. Im Folgenden werden diese als globale Parameter bezeichnet. Der Vektor \vec{Q}_j definiert die energieabhängigen Parameter bei der j -ten Energie E_j (lokale Parameter). Für die untersuchten Glaskeramiken ist die Funktion $Y(\dots)$ durch Gleichung (8.7) gegeben. Die beiden Vektoren \vec{P} und \vec{Q}_j sind wie folgt definiert

$$\vec{P} = (\mu, \sigma, \zeta, \kappa, \nu)^T \quad \vec{Q}_j = (\Delta\rho(E_j), c_0(E_j), c_1(E_j), c_2(E_j))^T. \quad (8.14)$$

Die entwickelte Matlab-Klasse beinhaltet eine Vielzahl von numerischen Algorithmen zum Berechnen von $Y(\dots)$ sowie zur Minimierung des Chi-Quadrats (Gleichung (8.13)), welche teilweise im nächsten Abschnitt vorgestellt werden.

Die Matlab-Klasse ist universell entwickelt worden, d. h., die nichtlineare Regression ist von der Definition der Modellfunktion entkoppelt. Dieses ermöglicht es, in wenigen Schritten neue Modellfunktionen einzubinden. Dabei spielt es keine Rolle, wie viele Streukurven simultan angeglichen werden müssen. Ein Test mit 60 Streukurven wurde erfolgreich durchgeführt. Prinzipiell gibt es keine Limits für die Anzahl, jedoch wird die benötigte Rechendauer dementsprechend länger, was die Anzahl letztendlich limitiert. Die entwickelte Matlab-Klasse wird Ausgangspunkt einer Auswertesoftware für SAXS-Experimente sein. Eine ausführliche Beschreibung der Eigenschaften und Funktionen der Matlab-Klasse wird in der Anleitung zu dieser Software veröffentlicht werden. Die Matlab-Klasse beinhaltet in der aktuellen Version 1.0 ein Tool zur Simulation von SAXS-Experimenten, welches weiter entwickelt werden soll. Diese Option soll es ermöglichen, SAXS-Experimente zu simulieren, um eventuell notwendige Änderungen am Probensystem im Vorfeld eines Experimentes durchführen zu können.

¹Klasse - objektorientierte Datentypstruktur in Matlab oder C++.

8.3.2 Implementierte numerische Algorithmen in der Matlab-Klasse

Trust-Region-Reflective-Newton-Algorithmus für die Regression

Das Problem einer nichtlinearen Regression der kleinsten Quadrate bedingt die Minimierung der Quadrate der Residuen von n Funktionen f_i bei p Parametern x_j

$$\min \|f(x)\|^2 = \min \left(\sum_{i=1}^n f_i(x_1, \dots, x_p) \right). \quad (8.15)$$

Die numerischen Algorithmen zur Minimierung basieren auf einer Linearisierung des Problems um einen Startpunkt x für die freien Parameter

$$\Psi(s) = \|f(x + s)\| \approx \|f(x) + J \cdot s\|. \quad (8.16)$$

Wobei s die geplante Änderung der freien Parameter und J die Jacobi Matrix $J_{ij} = \partial f_i / \partial x_j$ sind.

Der Levenberg-Marquardt-Algorithmus [111–113] benutzt Gleichung (8.16) zum Lösen von Gleichung (8.15). Nachteil dieses Algorithmus ist, dass keine Randbedingungen für die freien Parameter implementiert werden können. Demzufolge kann die Regression nicht physikalische Lösungen für die Parameter x finden.

Für die entwickelte Matlab-Klasse wurde der Trust-Region-Reflective-Newton-Algorithmus implementiert. Dieser beinhaltet zusätzlich zu Gleichung (8.16) weitere Gleichungen in jedem Iterationsschritt [114, 115]. Dieses ermöglicht es, Randbedingungen für die freien Parameter einzuführen. Eine Gleichung beispielsweise skaliert den Schrittvektor s in der Länge derart, dass die neuen Parameter alle innerhalb der gesetzten Limits liegen, wobei die Richtung, welche durch J gegeben ist, nicht verändert wird. Diese Option ist vor allem bei Regressionen von vielen Daten und vielen freien Parametern von Bedeutung.

Die Programmiersprache Matlab beinhaltet eine Standardroutine für Minimierungsprobleme, welche den Trust-Region-Reflective-Newton-Algorithmus benutzt. Die Schwierigkeit bei der Entwicklung der Matlab-Klasse *MNLSAS*² war die Erweiterung dieser Standardroutine für eine simultane nichtlineare Regression von mehreren Kurven (die Standardroutine kann nur eindimensionale Minimierungsprobleme lösen). Das zu minimierende Chi-Quadrat (siehe Gleichung (8.13)) ist eine zweidimensionale Funktion der Variablen q und E . Für die entwickelte Matlab-Klasse wurde deshalb eine neue Funktion $Z(\dots)$ definiert, welche vom Parameter q abhängt

$$Z(q, \vec{P}, \vec{Q}_1, \dots, \vec{Q}_N) := \sum_{j=1}^N \left(\frac{Y(q_i, E_j, \vec{P}, \vec{Q}_j) - \frac{d\sigma}{d\Omega}(q_i, E_j)}{\delta(q_i, E_j)} \right)^2. \quad (8.17)$$

Zusätzlich hängt die Funktion $Z(\dots)$ von den globalen \vec{P} und allen lokalen $\{\vec{Q}_1, \dots, \vec{Q}_N\}$ Parametern ab. N ist die Anzahl der simultan anzugleichenden Streukurven. Mit der eingeführten Funktion $Z(\dots)$ ergibt sich das zu minimierende Chi-Quadrat wie folgt

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^M Z(q_i, \vec{P}, \vec{Q}_1, \dots, \vec{Q}_N). \quad (8.18)$$

Wobei die Summe über alle Stützstellen (q -Werte) ausgeführt wird. Die beiden Gleichungen (8.17 und 8.18) implizieren, dass die differentiellen Streuquerschnitte, sowohl die experimentellen als auch die theoretischen, für alle Röntgenenergien dasselbe Raster für die Stützstellen

² *MNLSAS - Multi Nonlinear Regression of Small Angle Scattering*

q_i aufweisen. Aus diesem Grund ist in der Matlab-Klasse *MNLR*SAS eine Startroutine implementiert, welche alle N Streukurven auf ein einheitliches q -Raster mit M Stützstellen konvertiert. Dabei werden die gemessenen differentiellen Streuquerschnitte linear interpoliert. Das q -Raster kann als äquidistant bei einer linearen oder einer logarithmischen q -Skala definiert werden. Letzteres stellt eine zusätzliche Gewichtung der Messergebnisse dar, wobei den Messwerten bei kleinen q -Werten mehr Gewicht bei der Regression zugeordnet wird. Aufgrund des Verlaufs der differentiellen Streuquerschnitte ist ein äquidistantes Raster bei einer logarithmischen q -Skala der linearen vorzuziehen.

Die Berechnung der Funktion $Z(\dots)$ für einen bestimmten q -Wert dauert aufgrund von numerischen Berechnungen der Funktion $Y(\dots)$ je nach Konvergenzeigenschaft unterschiedlich lange. Es konnte festgestellt werden, dass die Berechnungsdauer für größere q -Werte deutlich zunimmt. Derzeitige Rechnerarchitekturen erlauben es, Berechnungen auf mehrere Prozessoren aufzuteilen, sofern dieses mathematisch möglich ist. Die Berechnung des Chi-Quadrats nach Gleichung (8.18) wird in der Matlab-Klasse auf mehrere Prozessoren aufgeteilt, um die nichtlineare Regression deutlich schneller durchführen zu können. Hierfür wird die Summe in Gleichung (8.18) auf die zur Verfügung stehenden K Prozessoren aufgeteilt, um der unterschiedlich langen Berechnungsdauer der Funktion $Z(\dots)$ Rechnung zu tragen. Die Summe wird wie folgt auf die K Prozessoren aufgeteilt:

- Prozessor 1: $q_1, q_{K+1}, q_{2K+1}, \dots$
- Prozessor 2: $q_2, q_{K+2}, q_{2K+2}, \dots$
- Prozessor K : $q_K, q_{2K}, q_{3K}, \dots$

Nachdem alle K Prozessoren die Funktionen $Z(\dots)$ für die entsprechenden q -Werte berechnet haben, werden diese nachträglich wieder in die richtige Reihenfolge q_1, q_2, q_3, \dots umsortiert. Die Aufteilung der Summe nach diesem Schema auf die K Prozessoren führt dazu, dass alle K Prozessoren in etwa die gleiche Zeit für die Berechnungen der Funktionen $Z(\dots)$ brauchen. Die gleiche Aufteilung auf mehrere Prozessoren wurde auch für die Berechnung der Jacobi-Matrix J umgesetzt, deren Berechnung zeitaufwendiger ist im Gegensatz zu den Berechnungen der Funktionen $Z(\dots)$.

Die implementierte Option der parallelen Berechnung des Chi-Quadrats sowie der Jacobi-Matrix ist vor allem für die simultane nichtlineare Regression von vielen Streukurven und vielen freien Parametern von Vorteil. In der vorliegenden Arbeit wurden bis zu 64 Streukurven mit jeweils 150 q -Werten (= 9600 Stützstellen) simultan angeglichen. Bei der Berechnung auf einem 2xQuad-Core Rechner führte dieses zu einer Zeitersparnis um einen Faktor von 7.5 für die simultane nichtlineare Regression.

Numerische Algorithmen für die Doppelintegration

Die Berechnung der Modellfunktion $Y(\dots)$ sowie der Jacobi-Matrix J bei jedem Iterationsschritt der Minimierung von Gleichung (8.18) bedingt die Berechnung eines Doppelintegrals für jeden q -Wert (siehe Gleichung (8.7) und (8.1)). Das Doppelintegral in Gleichung (8.7) lässt sich nicht analytisch bestimmen. Demzufolge ist es nötig, dieses numerisch zu approximieren. Für die numerische Berechnung des Doppelintegrals wurde die in Matlab implementierte Standard-Routine "*Recursive Adaptive Simpson Quadrature*" verwendet [116]. Dieser Algorithmus basiert im Wesentlichen auf der Annäherung der Funktion durch eine stufenweise definierte Variante

$$\int_a^b \int_c^d f(x, y) dy dx \approx \sum_i \sum_j f(x_i, y_j) (x_{i+1} - x_i) (y_{j+1} - y_j). \quad (8.19)$$

Eine detaillierte Beschreibung der Methode ist in [116] gegeben, insbesondere die rekursive Definition des Rasters (x_i, y_j) . Da es sich um eine rekursive Methode zur Berechnung des Doppelintegrals handelt, ist es nötig, ein Konvergenzkriterium anzugeben, d. h. eine erforderliche Genauigkeit der numerischen Approximation. Es wird sich zeigen, dass die Lösungen der nichtlinearen Regression zu einem gewissen Grad von diesem Kriterium abhängen. In der Regel wird als Konvergenzkriterium λ die minimale Änderung des Integralwertes Ψ_α von zwei aufeinander folgenden Iterationen benutzt (beispielsweise $\lambda = 1e - 6$)

$$|\Psi_\alpha - \Psi_{\alpha-1}| < \lambda. \quad (8.20)$$

Variablen im komplexen Raum für die numerische Ableitung

Wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, muss für jeden Iterationsschritt der Minimierung von Gleichung (8.18) die Jacobi-Matrix J berechnet werden. Aufgrund der numerisch durchzuführenden Doppelintegration in Gleichung (8.7) müssen die Ableitungen für die Berechnung von J auch numerisch durchgeführt werden. Standardmäßig wird eine numerische Ableitung einer reellen Funktion $f(x)$ an der Stelle x_0 mit der Finiten-Differenzmethode berechnet

$$\left. \frac{\partial f(x)}{\partial x} \right|_{x_0} = \frac{f(x_0 + \epsilon) - f(x_0 - \epsilon)}{2\epsilon} + O(\epsilon^2). \quad (8.21)$$

Die numerische Approximation der Ableitung durch Gleichung (8.21) bedingt, dass der Parameter ϵ so klein wie möglich gewählt wird (Genauigkeit des Computers). Ein kleines ϵ führt jedoch zu größeren Fehlern bei der Subtraktion von zwei Werten. Demzufolge muss bei der Finiten-Differenzmethode ein Kompromiss eingegangen werden.

Die Berechnung der Ableitung einer reellen Funktion mit reellen Variablen im komplexen Raum umgeht das Subtraktionsproblem der Finiten-Differenzmethode [117]. Die Ableitung im komplexen Raum basiert auf einer Taylorentwicklung der im reellen Raum definierten Funktion $f(x)$ an der Stelle x_0 mit der Transformation $x \rightarrow x + i\epsilon$

$$\begin{aligned} f(x_0 + i\epsilon) = f(x_0) + i\epsilon \left. \frac{\partial f(x)}{\partial x} \right|_{x_0} - \frac{\epsilon^2}{2!} \left. \frac{\partial^2 f(x)}{\partial x^2} \right|_{x_0} - i \frac{\epsilon^3}{3!} \left. \frac{\partial^3 f(x)}{\partial x^3} \right|_{x_0} + \\ \frac{\epsilon^4}{4!} \left. \frac{\partial^4 f(x)}{\partial x^4} \right|_{x_0} + i \frac{\epsilon^5}{5!} \left. \frac{\partial^5 f(x)}{\partial x^5} \right|_{x_0} - \frac{\epsilon^6}{6!} \left. \frac{\partial^6 f(x)}{\partial x^6} \right|_{x_0} + \dots \end{aligned} \quad (8.22)$$

Der imaginäre Anteil von Gleichung (8.22) ist gegeben durch

$$\frac{\Im(f(x_0 + i\epsilon))}{\epsilon} = \left. \frac{\partial f(x)}{\partial x} \right|_{x_0} + \sum_{n=2}^{\infty} \left\{ (-1)^{n+1} \frac{\epsilon^{2n}}{\Gamma(2n+2)} \left. \frac{\partial^{2n+1} f(x)}{\partial x^{2n+1}} \right|_{x_0} \right\}. \quad (8.23)$$

Die numerisch approximierte Ableitung einer Funktion $f(x)$ an der Stelle x_0 ist nach Abschätzung der Summe in Gleichung (8.23) durch folgende Beziehung gegeben

$$\left. \frac{\partial f(x)}{\partial x} \right|_{x_0} = \frac{1}{\epsilon} \Im(f(x_0 + i\epsilon)) + O(\epsilon^2). \quad (8.24)$$

Vorteil von Gleichung (8.24) ist, dass die Funktion $f(x)$ nur einmal berechnet werden muss, wodurch der Subtraktionsfehler eliminiert ist. In der entwickelten Matlab-Klasse für die simultane nichtlineare Regression sind beide Varianten der numerischen Ableitung implementiert, wobei letztere stabilere Lösungen liefert und etwas schneller ist im Gegensatz zur Finiten-Differenzmethode.

Tabelle 8.2: Startparameter für die Untersuchung des Einflusses des Konvergenzkriteriums λ auf die Ergebnisse der nichtlinearen Regression.

μ	=	15.0	$\Delta\rho$	=	0.01
σ	=	0.25	c_0	=	2.0
ζ	=	2.7	c_1	=	2.0
κ	=	1.0	c_2	=	3.4
ν	=	0.25			

8.3.3 Einfluss des Konvergenzkriteriums auf die Regressionsergebnisse

Aufgrund der numerisch durchzuführenden Doppelintegration für die Berechnung der Modellfunktion in Gleichung (8.7) ist es nötig, ein optimales Konvergenzkriterium für den implementierten "Recursive Adaptive Simpson Quadrature" Algorithmus im Vorfeld zu bestimmen. Des Weiteren ist es nötig, den Einfluss des Konvergenzkriteriums λ auf die Ergebnisse der nichtlinearen Regression Gleichung (8.18) zu untersuchen.

Für diese Untersuchungen wurde aus Zeitgründen auf eine simultane nichtlineare Regression aller 24 Streukurven verzichtet. Vielmehr wurde die nichtlineare Regression an nur einer Streukurve durchgeführt. Es wurde die Streukurve gewählt, welche bei einer Röntgenenergie von 7880.5 eV gemessen worden ist. Weiterhin wurde eine logarithmisch äquidistante q -Skala mit 150 Stützstellen gewählt. Die nichtlineare Regression wurde für die folgenden Konvergenzkriterien $\lambda = 1e-1, 1e-2, 1e-3, 1e-4, 1e-5, 1e-6$ und $1e-7$ wiederholt, wobei die Regressionen immer mit denselben Startparametern für die 9 zu bestimmenden Modellparameter begonnen wurden. Als Startparameter wurden die in Tabelle 8.2 aufgelisteten benutzt.

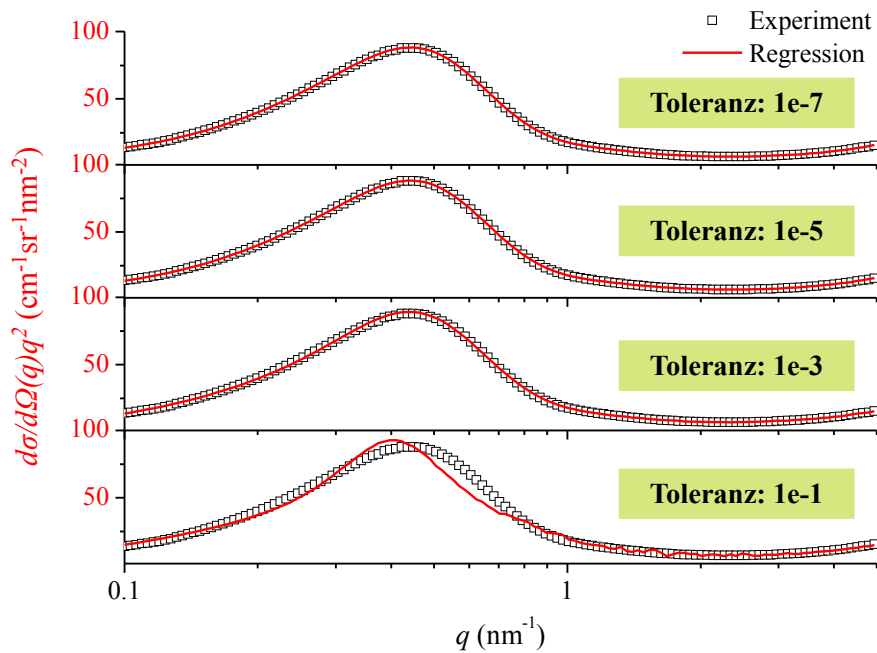


Abbildung 8.7: Dargestellt sind die besten Regressionsergebnisse der einzelnen nichtlinearen Regression der differentiellen Streuquerschnitte der Probe S3, welche bei einer Energie von 7880.5 eV aufgenommen ist, in Abhängigkeit der Toleranz der numerisch ausgeführten Doppelintegration in Gleichung (8.7).

In Abbildung 8.7 ist eine Auswahl der angeglichenen differentiellen Modellstreuquerschnit-

te in Abhängigkeit vom Konvergenzkriterium dargestellt. Die differentiellen Streuquerschnitte sind in der gewichteten Darstellung in einem Log-Lin Plot dargestellt. Die Streukurven für Toleranzen λ von $1e-1$ bis $1e-3$ zeigen Abweichungen der Intensitäten zwischen Experiment und Regression; insbesondere das Maximum bei $q \approx 0.45 \text{ nm}^{-1}$ ist nicht optimal reproduziert. Für Toleranzen λ der Doppelintegration (siehe Gleichung (8.20)) von $1e-5$ und besser beschreibt der Angleich die experimentellen differentiellen Streuquerschnitte unter Berücksichtigung der Fehlertoleranzen optimal. Demzufolge sollte ein Konvergenzkriterium von $1e-5$ oder besser gewählt werden. Weiterhin zeigen die Ergebnisse, dass die theoretische Beschreibung der experimentellen Streuquerschnitte mittels Gleichung (8.7) möglich ist. Dieses bedeutet nicht, dass das approximierte Modell oder die Angleichung akzeptabel sind. Im nächsten Abschnitt wird dieses näher untersucht.

Abbildung 8.8 zeigt den Verlauf des normierten Chi-Quadrats³ in Abhängigkeit der Toleranz λ . Das Chi-Quadrat variiert über zwei Größenordnungen von 10 für eine Toleranz $\lambda = 1e-1$ bis zu 0.05 für Toleranzen $\lambda < 1e-4$. Weiterhin kann festgestellt werden, dass die Chi-Quadrate für Toleranzen λ besser als $1e-5$ nahezu konstant sind. Es sei daraufhin gewiesen, dass in Abb. 8.8 eine logarithmische Skala für das Chi-Quadrat gewählt wurde. Diese Feststellung ist in Übereinstimmung mit den Verläufen der differentiellen Streuquerschnitte in Abhängigkeit von der Toleranz, welche in Abb. 8.7 gezeigt sind.

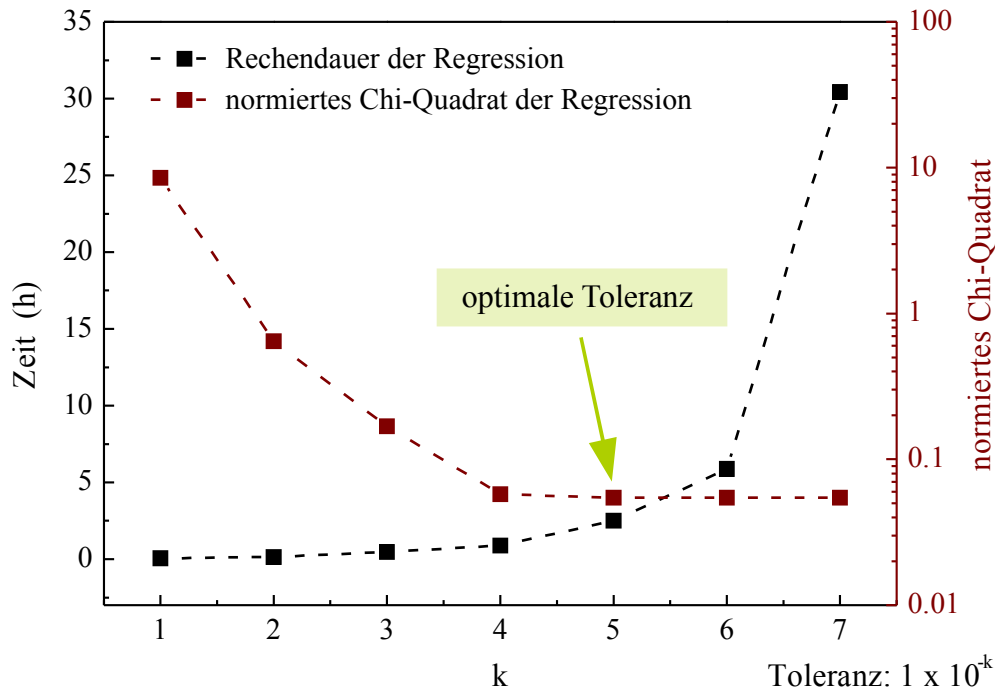


Abbildung 8.8: Dargestellt ist der Einfluss des numerischen Konvergenzkriteriums der Doppelintegration auf das Chi-Quadrat der nichtlinearen Regression sowie auf die benötigte Rechendauer. Die optimale Toleranz unter Berücksichtigung der Rechenzeit und der Konvergenz ist bei $k = 5$, d. h. eine Toleranz λ von $1e-5$ für die Approximation des Doppelintegrals in Gleichung (8.7).

Zusätzlich zum normierten Chi-Quadrat ist in Abbildung 8.8 die benötigte Rechendauer der Regression dargestellt. Die Regression wurde auf einem Quad-Core Computer mit 2.8GHz pro Prozessorkern durchgeführt. Es kann eine exponentielle Abhängigkeit von der benötigten

³Das Chi-Quadrat ist auf die Anzahl der Freiheitsgrade der Regression normiert.

Regressionsdauer in Abhängigkeit der Toleranz festgestellt werden. Für eine Toleranz von $1e-7$ benötigte die Regression einer einzelnen Streukurve mit 150 Stützstellen 30 Stunden. Demzufolge würde eine simultane nichtlineare Regression mit der gleichen Toleranz aller 24 Streukurven mindestens 720 h (1 Monat) dauern im Gegensatz zu etwa 72h (3 Tagen) bei einer Toleranz von $1e-5$.

Als optimales Konvergenzkriterium unter den festgestellten Randbedingungen, d. h. dem konvergierten Chi-Quadrat sowie der benötigten Rechendauer, ist ein λ von $1e-5$ zu wählen. Alle simultanen nichtlinearen Regressionen mit der entwickelten Routine wurden mit genau dieser Toleranz für die Doppelintegration durchgeführt, wenn nicht anders angegeben.

Eine weitere Frage, die sich in diesem Zusammenhang mit dem Konvergenzkriterium stellt, ist der Einfluss desselbigen auf die Modellparameter. In Abbildung 8.9 sind die erhaltenen 9 Parameter des Strukturmodells in Abhängigkeit von der Toleranz λ der numerischen Doppelintegration dargestellt sowie der Verlauf des normierten Chi-Quadrates als Vergleich. Die Werte der Parameter variieren für Toleranzen $1e-4$ und schlechter um bis zu 100 % und mehr. Für Toleranzen besser als $1e-4$ hingegen sind die Werte aller Parameter konvergiert, d. h. unabhängig von der Toleranz der numerischen Doppelintegration. In diesem Bereich sind minimale Schwankungen durch die Fehler der Messpunkte verursacht und weniger durch die Fehler der numerischen Berechnungen. Als eine optimale Toleranz kann aus Abb. 8.9 ein Wert von $1e-5$ festgelegt werden. Dieses entspricht ebenfalls einem konvergierten Chi-Quadrat, wie bereits diskutiert.

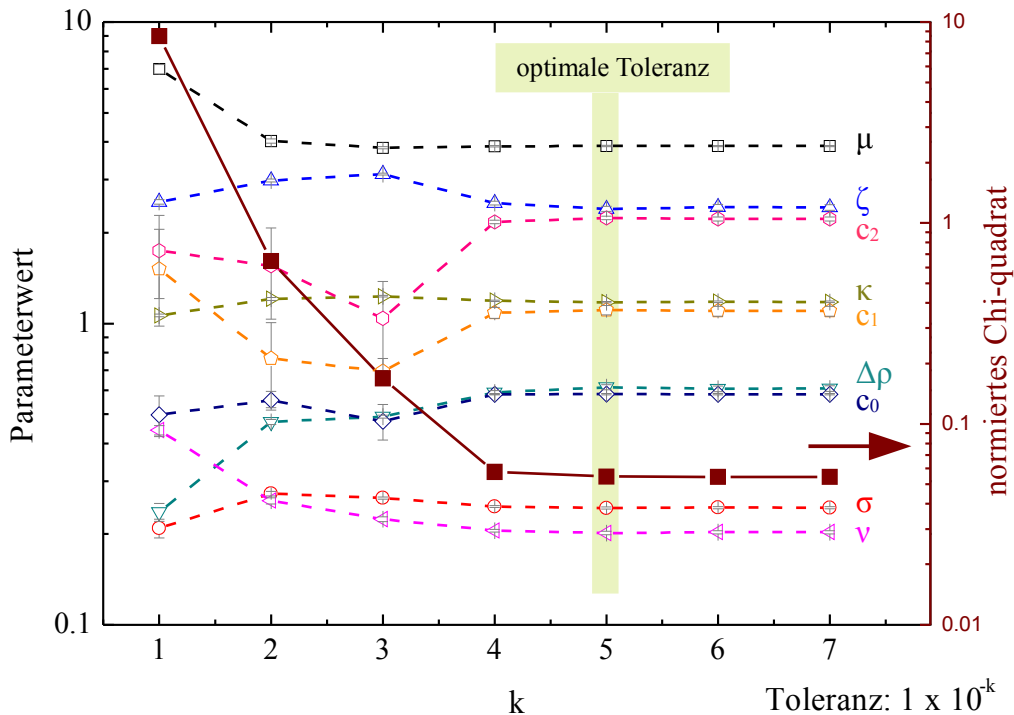


Abbildung 8.9: Dargestellt ist die Abhängigkeit der freien Modellparameter von der Toleranz der numerischen Doppelintegration. Eine Konvergenz aller Parameter inklusive des normierten Chi-Quadrates ist ab einer Toleranz besser als $1e-5$ erreicht.

8.4 Ergebnisse der quantitativen Modellierung der Streukurven

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse der simultanen nichtlinearen Regression der differenziellen Streuquerschnitte der Probe S3 diskutiert. Dabei wird zuerst die Qualität der Regression aus statistischer Sicht untersucht. In diesem Zusammenhang wird auf verschiedene Strukturmodelle eingegangen, beispielsweise Rotationsellipsoid-Nanopartikel in einer amorphen Glasmatrix oder ein Kern-Hülle Rotationsellipsoid-Nanopartikel in einer Glasmatrix. Im Anschluss daran werden die geometrischen Strukturparameter vorgestellt und diskutiert sowie der energieabhängige Streukontrast qualitativ analysiert.

8.4.1 Analyse der Regressionsqualität in Abhängigkeit des Strukturmodells

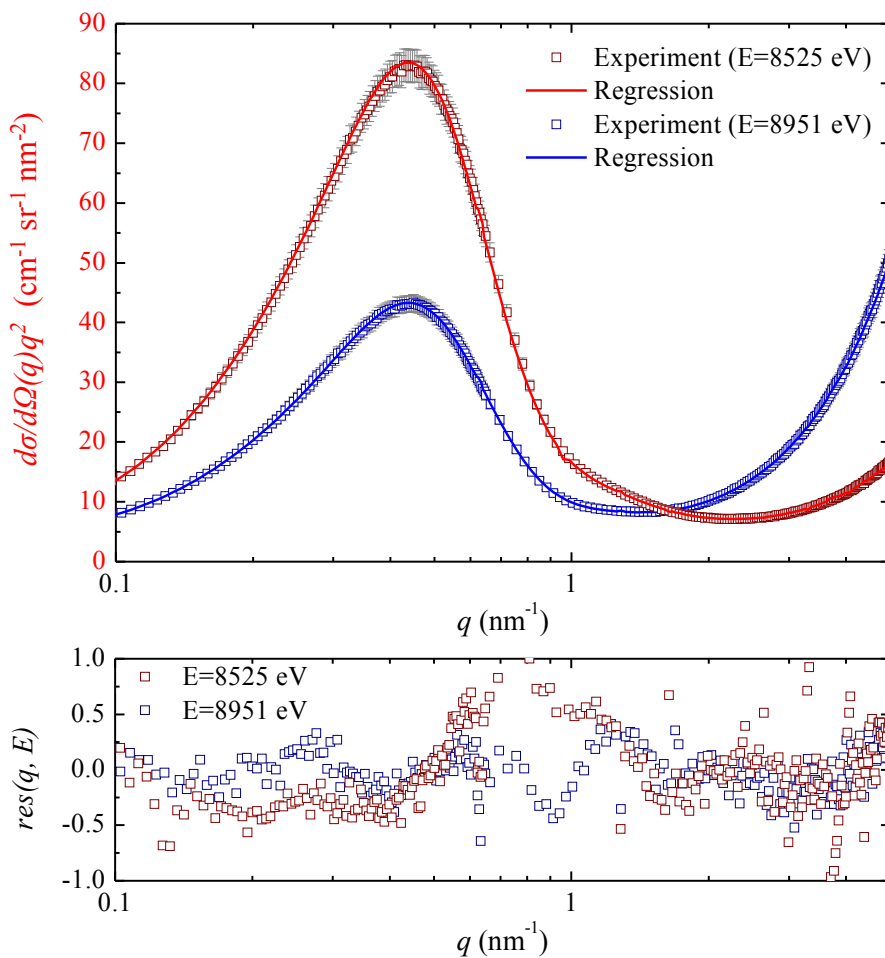


Abbildung 8.10: Dargestellt sind exemplarisch zwei der 24 simultan angeglichenen Streukurven. Das zugrunde gelegte Modell beschreibt die experimentellen Kurven unter Berücksichtigung der Fehler. In der unteren Abbildung sind die normierten Residuen dargestellt, welche im Bereich von $[-1,1]$ variieren.

In Abbildung 8.10 sind zwei Streukurven exemplarisch für alle 24 simultan angeglichenen Streukurven in der gewichteten Darstellung gezeigt. Als Modellfunktion wurde Gleichung (8.7) gewählt, die von Rotationsellipsoid-Nanopartikel in einer umgebenden Matrix ausgeht, wobei

es zusätzliche Wechselwirkungen der Nanoteilchen untereinander geben kann. Gezeigt sind die beiden Angleiche der Streukurven, welche bei den Röntgenenergien 8525 eV (rot) sowie 8951 eV (blau) gemessen worden sind. Innerhalb der Fehlergrenzen beschreiben die Regressionen die jeweiligen experimentellen Daten. Das gleiche Verhalten ist auch für die nicht gezeigten 22 anderen Streukurven festzustellen.

Zusätzlich sind in Abbildung 8.10 im unteren Graphen die normierten Residuen der beiden Angleiche dargestellt. Die normierten Residuen sind wie folgt definiert

$$res(q, E) = \frac{1}{\delta(q, E)} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}(q, E)_{Modell} - \frac{d\sigma}{d\Omega}(q, E)_{Experiment} \right). \quad (8.25)$$

Wobei $\delta(q, E)$ der experimentelle Fehler des gemessenen differentiellen Streuquerschnitts bei einem Streuvektorbetrag q und der Röntgenenergie E ist. Für einen optimalen Angleich sollten die normierten Residuen im gesamten gemessenen Streuvektorbereich zwischen -1 und 1 variieren. Für die durchgeführte simultane nichtlineare Regression der 24 Streukurven ist dieses erfüllt (siehe Abb. 8.10). Eine perfekte Regression müsste normierte Residuen von exakt null ergeben, was experimentell aufgrund von Messfehlern und eines endlichen Auflösungsvermögens nicht erreicht werden kann.

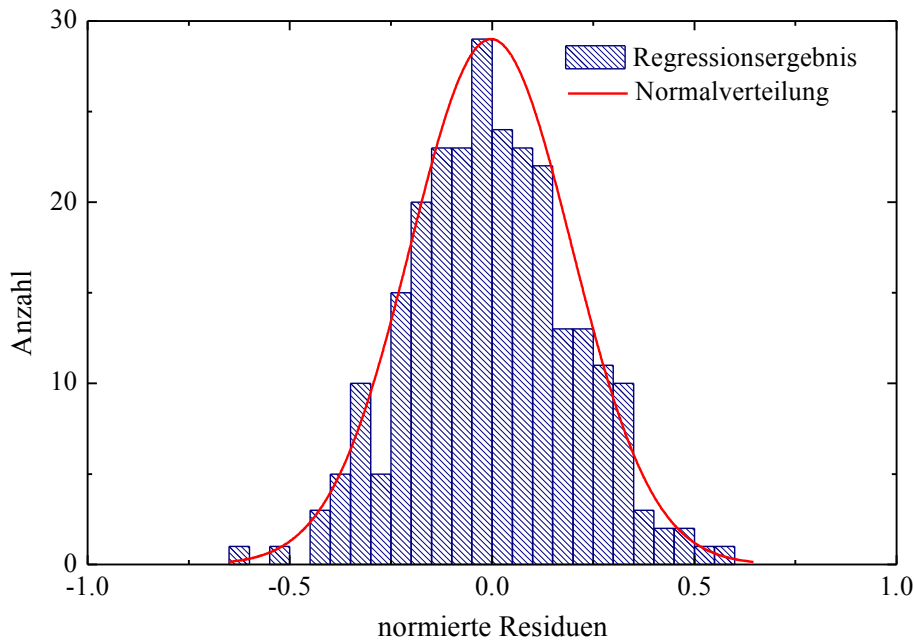


Abbildung 8.11: Gezeigt ist das Histogramm der normierten Residuen der angeglichenen Streukurve bei einer Energie von 8951 eV. Die rote Kurve beschreibt eine Normalverteilung mit dem Zentrum bei null. Die normierten Residuen folgen dieser Verteilung.

Ein weiteres Kriterium für einen akzeptablen Angleich ist die statistische Variation der Residuen in Abhängigkeit des Streuvektorbetrages q , d. h., der Verlauf sollte keine Strukturen (Oszillationen, etc.) aufweisen. Dieses Kriterium ist prinzipiell erfüllt. Ausnahme bildet der Streuvektorbereich von $q = 0.7 - 1.05 \text{ nm}^{-1}$. Die Ursache für die Struktur im Verlauf der Residuen in diesem Bereich ist experimentell bedingt. Im Experiment wurden die differentiellen Streuquerschnitte bei zwei Probe-Detektor-Abständen ermittelt, welche bei der Datenreduktion und Kalibrierung zu einer gemeinsamen Streukurve vereinigt wurden. Im genannten Bereich

wurden die beiden separat gemessenen und kalibrierten Streukurven zusammengefügt, wobei eine minimale Fehlanpassung ($<0.1\%$) die festzustellenden Schwankungen der Residuen in diesem Bereich erklären kann.

Ein drittes Kriterium, welches notwendig aber nicht hinreichend ist, ist eine Normalverteilung der normierten Residuen um null. In Abbildung 8.11 ist das Histogramm der normierten Residuen der Regression der Streukurve, welche bei einer Energie von 8951 eV gemessen worden ist, dargestellt. Die rote Linie beschreibt den Verlauf einer angeglichenen Normalverteilung. Die Angleichung lieferte als Zentrum der Normalverteilung null. Des Weiteren beschreibt der Verlauf der Normalverteilung die Verteilung der normierten Residuen. Demzufolge kann geschlussfolgert werden, dass die simultane nichtlineare Regression der 24 Streukurven aus Sicht der Statistik akzeptabel ist. Dieses bedeutet nicht, dass das zugrunde gelegte approximierte Strukturmodell das richtige ist, da es sich um ein notwendiges aber nicht hinreichendes Kriterium handelt. Eine umfassende Diskussion der Ergebnisse der Regression, der Verläufe der Streukurven sowie Vergleiche mit anderen Methoden kann falsche Strukturmodelle ausschließen.

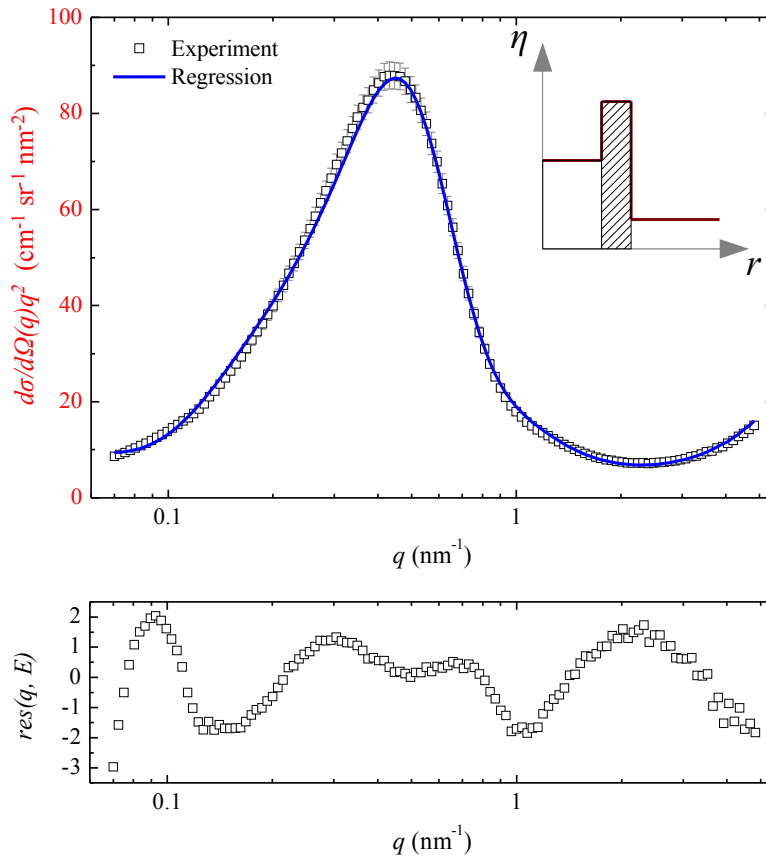


Abbildung 8.12: Dargestellt ist das beste Regressionsergebnis der differentiellen Streuquerschnitte der Messung bei einer Röntgenenergie von 7880.5 eV unter der Annahme eines Kern-Hülle-Rotationsellipsoid-Nanopartikels. Die normierten Residuen $res(q, E)$ (unterer Graph) zeigen einen strukturierten Verlauf und variieren zwischen -3 und 2. Demzufolge ist die Annahme eines Kern-Hülle-Rotationsellipsoids nicht korrekt.

Das beste Ergebnis einer nichtlinearen Regression des zusätzlich getesteten Strukturmodells eines Kern-Hülle-Rotationsellipsoid-Nanopartikel ist in Abbildung 8.12 gezeigt. Auf eine

ausführliche Herleitung der mathematischen Gleichungen sei an dieser Stelle verzichtet. Der Verlauf der Modellstreu­kurve und der experimentellen Kurve weisen im Bereich des Maximums sowie an beiden Flanken Unterschiede auf. Die normierten Residuen sind im unteren Graphen in Abb. 8.12 dargestellt. Die Residuen zeigen in Abhängigkeit des Streuvektor­betrages q eine übergeordnete Strukturierung. Dieses deutet auf eine unzureichende Beschreibung der experimentellen Kurve mit dem angenommenen theoretischen Strukturmodell hin.

Des Weiteren variieren die normierten Residuen zwischen -3 und 2. Für einen akzeptablen Angleich aus Sicht der Statistik sollten diese zwischen -1 und 1 variieren, wie es bereits für das einfache Rotationsellipsoidmodell gefunden wurde. Demzufolge muss das Strukturmodell eines Kern-Hülle-Rotationsellipsoid-Nanopartikels ausgeschlossen werden. Außerdem zeigen die TEM-Aufnahmen ebenfalls keine Hülle, wobei diese für das TEM durchaus nicht auflösbar sein könnte.

Weitere getestete theoretische Modellbeschreibungen, beispielsweise durch Ellipsoid-Nanopartikel in einer Glasmatrix oder die Einführung von zwei Größenverteilungsfunktionen für die beiden unterschiedlichen Radien eines Rotationsellipsoids, führten zur Erkenntnis, dass die Regressionsergebnisse nicht besser oder noch schlechter aus Sicht der Statistik sowie der Verläufe sind. Diese zusätzlichen Modelle haben den Nachteil, dass sie mehr freie Modellparameter beinhalten als das ausführlich beschriebene Rotationsellipsoid-Nanopartikel Modell mit einer Größenverteilungsfunktion. Demzufolge ist dieses den anderen vorzuziehen, da weniger freie Parameter für eine Regression aus Sicht der Mathematik sowie Statistik besser sind. Je mehr freie Parameter, desto einfacher wird es, eine Funktion an experimentelle Daten anzugleichen. In der Regel liefert die Angleichung dann aber keine physikalisch und chemisch sinnvollen Lösungen mehr. Aus diesem Grund werden im Folgenden nur die Ergebnisse des einfachen Rotationsellipsoid-Strukturmodells diskutiert, welches durch Gleichung (8.7) definiert ist.

8.4.2 Geometrische Strukturparameter des Rotationsellipsoid-Strukturmodells

Die simultane nichtlineare Regression aller 24 Streukurven mit dem Rotationsellipsoid-Strukturmodell, welches durch Gleichung (8.7) definiert ist, liefert als erste Information geometrische Strukturparameter, d. h. Größenverteilungen und Abstände der Nanopartikel. Die geometrische Form der Teilchen hingegen ist durch das gewählte Modell fest vorgeschrieben. Im vorliegenden Fall werden die Nanopartikel als Rotationsellipsoide approximiert, welches durch die TEM-Aufnahmen (Abb. 8.4) motiviert ist.

Das zugrunde gelegte theoretische Strukturmodell hat ein potenzielles Problem bei der Bestimmung der freien Parameter. Es besteht die Möglichkeit, dass die Exzentrizität und die Polydispersität nicht simultan bestimmbar sind, da diese beiden Parameter durchaus stark korreliert sein können. Aus diesem Grund wurde die simultane nichtlineare Regression der Streukurven mehrfach wiederholt, wobei die Startparameter wie folgt variiert worden sind und alle anderen Einstellungen der Regressionsroutine unverändert blieben. Als Startparameter wurden die in Tabelle 8.2 aufgelisteten verwendet, jedoch wurden die beiden Parameter σ (Polydispersität) und ζ (Exzentrizität) variiert. Letztendlich wurde ein Raster für die beiden Parameter wie folgt definiert: $\sigma = 0.1\text{-}0.45$ mit einer Schrittweite von 0.05 und $\zeta = 0.1\text{-}3.5$ mit einer Schrittweite von 0.15. Für jede Kombination von σ und ζ wurde die Regression durchgeführt. Während der nichtlinearen Regression waren alle Modellparameter als freie Parameter für die Regression gesetzt, d. h., alle Parameter wurden während eines Iterationsschrittes optimiert. Sollte es nicht möglich sein beide Parameter aus einem Experiment zu bestimmen, dann sollte ein Vergleich der Lösungen für diese beiden Parameter rein zufällige Werte für die beiden Parameter σ und ζ liefern, da diese demzufolge stark korreliert sein müssten.

In Abbildung 8.13 sind die beiden Stabilitätsmatrizen als Matrixplot für die beiden Para-

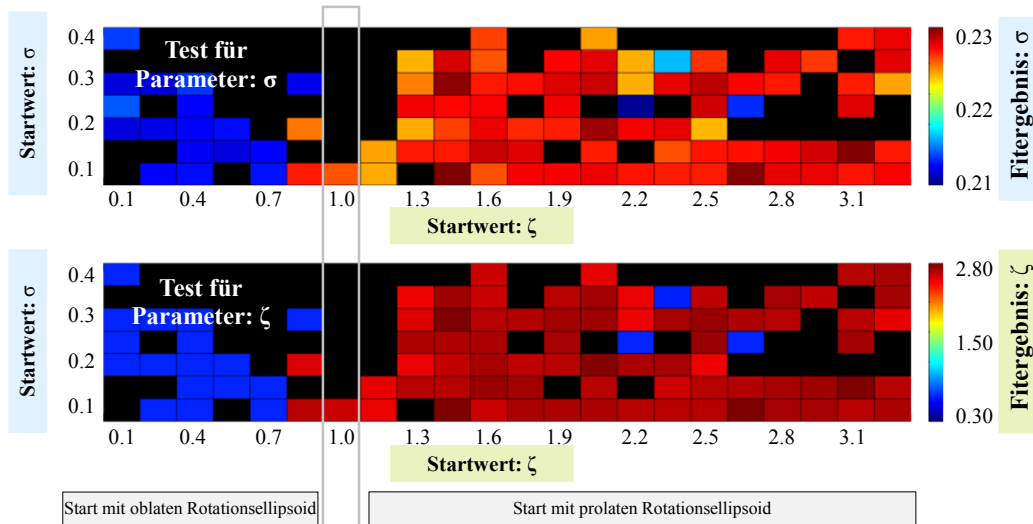


Abbildung 8.13: Dargestellt sind die beiden Stabilitätsmatrizen für die beiden Parameter σ und ζ des Strukturmodells. Beide Parameter wurden in derselben Regression optimiert. Die schwarzen markierten Einträge in den Matrizen entsprechen lokalen Lösungen der Regression (zu hohes Chi-Quadrat), wohingegen die anderen die globale Lösung mit dem niedrigsten Chi-Quadrat repräsentieren.

meter σ und ζ dargestellt, d. h., auf der x-Achse ist der Startwert für ζ und auf der y-Achse der Startwert für den Parameter σ dargestellt. Der jeweilige erhaltene Wert für σ oberer Graph bzw. ζ unterer Graph ist in der Füllfarbe der Boxen kodiert. Für die Darstellungen wurde ein Limit für das normierte Chi-Quadrat eingeführt. Alle Lösungen bei denen das normierte Chi-Quadrat größer als 0.09 ist, sind als schwarze Boxen dargestellt. Diese Lösungen repräsentieren lokale Minima der riemannschen Mannigfaltigkeit der Lösungsmenge. Alle Lösungen bei denen das Chi-Quadrat kleiner als 0.09 ist, sind in Farbe dargestellt. Diese Lösungen (Chi-Quadrat ≈ 0.033) entsprechen dem globalen Minimum des Minimierungsproblems Gleichung (8.18).

Für den Parameter σ , welcher die Polydispersität beschreibt, konnte eine Lösung gefunden werden. Der Mittelwert beträgt $\sigma = 0.22 \pm 0.01$. Die Standardabweichung von σ beträgt rund 5 %. Diese Größe des Fehlers für die Polydispersität ist akzeptabel, da σ zusätzlich Verzerrungseffekte des 2D-Gasdetektors (Parallaxe) mit erfasst. Die tatsächliche Polydispersität der Größenverteilung wird dementsprechend minimal kleiner sein als 0.22. Dennoch zeigt der Test, dass es nur eine Lösung im Bereich der zu erwartenden Genauigkeit für diesen Parameter gibt.

Für die Exzentrizität ζ (oblates oder prolates Rotationsellipsoid) liefert der Test zwei unterschiedliche Lösungen. Eine Lösung ist $\zeta = 0.36 \pm 0.01$, welche ein oblates Rotationsellipsoid beschreibt. Die andere Lösung ist $\zeta = 2.77 \pm 0.05$, welches dem prolates Rotationsellipsoid entspricht. Interessanterweise beschreiben die beiden gefundenen Lösungen für den Parameter ζ das inverse Problem, d. h. $1/2.77 \approx 0.36$. Dieses bedeutet, dass es nicht möglich ist, zwischen der prolates und oblates Rotationsellipsoid-Lösung aus Sicht der Statistik zu unterscheiden, aber eine Bestimmung der Radien möglich ist.

Weiterhin ist in Abb. 8.13 zu erkennen, dass vereinzelt auch Lösungen für das oblate Rotationsellipsoid existieren, obwohl die Regression mit einem prolates Rotationsellipsoid gestartet wurde und umgekehrt. Die Regressionen bei denen von einer perfekten Kugel ($\zeta = 1$) gestartet wurde, führen in der Regel in lokale Minima. Dieses deutet darauf hin, dass die Nanoteilchen auf keinen Fall als Kugel approximiert werden können. Zudem ist der Gradient von ζ in diesem

Bereich extrem empfindlich auf minimale Änderungen der anderen freien Parameter, wodurch die Wahrscheinlichkeit ein lokales Minimum zu erreichen groß ist.

Für die übrigen freien Parameter des Strukturmodells, wie Volumenanteil, Streukontrast und Untergrundstreuung beschreibende Parameter, ergab der Test jeweils die gleichen Werte im Bereich der Fehlertoleranzen. Demzufolge wird es in einem nächsten Schritt möglich sein, diese qualitativ und quantitativ auszuwerten.

Der durchgeführte Test zeigt, dass beide Parameter gleichzeitig bestimmt werden können, zumindest für den hier untersuchten Fall. Die Polydispersität konnte eindeutig im Bereich der zu erwartenden Fehler bestimmt werden. Während derselben nichtlinearen Regression konnten ebenfalls die beiden unterschiedlichen Radien des Rotationsellipsoids eindeutig bestimmt werden. Einzig und allein die Aussage, ob das Rotationsellipsoid prolat oder oblat ist, kann nicht mit eindeutiger Sicherheit getroffen werden. Weitere statistische Tests könnten dieses eventuell in der Zukunft gewährleisten.

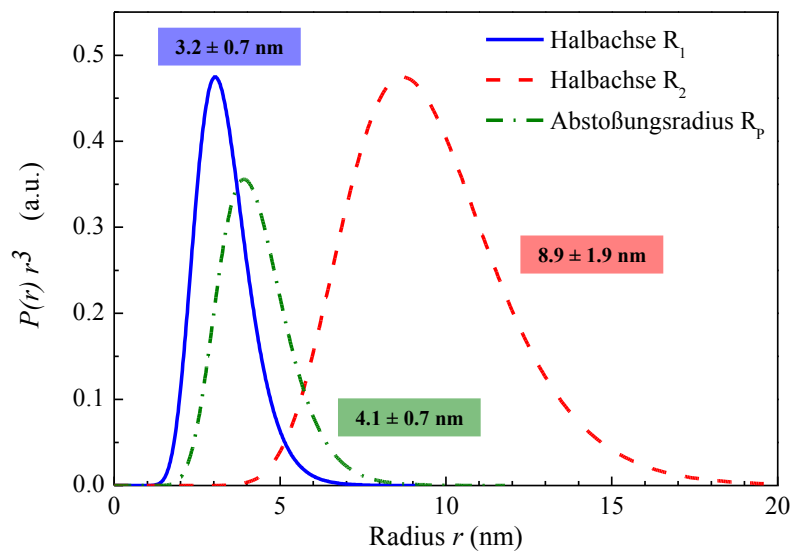


Abbildung 8.14: Dargestellt sind die volumengewichteten Größenverteilungen für die drei Radien R_1 , R_2 und R_P .

An dieser Stelle sei daraufhin gewiesen, dass die durchgeführten simultanen nichtlinearen Regressionen aller 24 Streukurven mit 150 Stützstellen (q -Werten) auf drei Rechnern parallel durchgeführt worden sind (2 Rechner mit jeweils vier Prozessoren und 1 Rechner mit 8 Prozessoren; jeweils 2.8 GHz pro Prozessorkern). Insgesamt haben die drei Rechner (12 Prozessoren) 5 Monate kontinuierlich (ohne Pause) die simultanen nichtlinearen Regressionen durchgeführt. An dieser Stelle wird deutlich, warum bei der Entwicklung der Regressionsroutine in Matlab viel Zeit in die Implementierung von neueren numerischen Algorithmen investiert wurde; hierbei sei insbesondere die Parallelisierung der Berechnung der Jacobi-Matrix genannt. Anderenfalls würde diese Art der statistischen Validierung von Ergebnissen mehrere Jahre in Anspruch nehmen.

In Abbildung 8.14 sind die volumengewichteten Größenverteilungen der drei Radien dargestellt. In der Regression wurde eine Größenverteilung für die Halbachse R_2 angenommen. Die beiden anderen Radien skalieren mit dieser über die folgenden Beziehungen: $R_1 = \zeta \cdot R_2$ und $R_P = \kappa \cdot R_2$. Demzufolge genügen alle drei Radien einer Größenverteilung, die in Abb. 8.14 gezeigt sind. Der mittlere Radius der kürzeren Halbachse beträgt 3.2 ± 0.7 nm (berechnet mit Gleichung (8.5) und (8.6)). Der mittlere Radius der längeren Halbachse beträgt 8.9 ± 1.9 nm.

Für den Abstoßungsradius konnte ein mittlerer Radius von 4.1 ± 0.7 nm gefunden werden. Demzufolge entsprechen die Nanopartikel und die virtuellen Abstoßungsbereiche exakt der in Abb. 8.6 schematisch dargestellten Variante der Nanoteilchen.

8.4.3 Qualitative Diskussion des energieabhängigen Streukontrastes

Die durchgeführte simultane nichtlineare Regression der 24 Streukurven (verschiedene Röntgenenergien) liefert pro Streukurve vier energieabhängige Parameter. Drei Parameter beschreiben die Untergrundstreuung (resonante Raman-Streuung, Oberflächenrauigkeit, etc.). Diese Parameter $c_0(E)$, $c_1(E)$ und $c_2(E)$ spielen eine untergeordnete Rolle bei der quantitativen Auswertung und werden nicht weiter diskutiert. Der vierte energieabhängige Parameter, der Streukontrast $\Delta\rho(E)$, hingegen ist von Bedeutung, da dieser das aktuelle Strukturmodell widerlegen kann, wenn es nicht möglich ist, den energieabhängigen Verlauf theoretisch zu beschreiben.

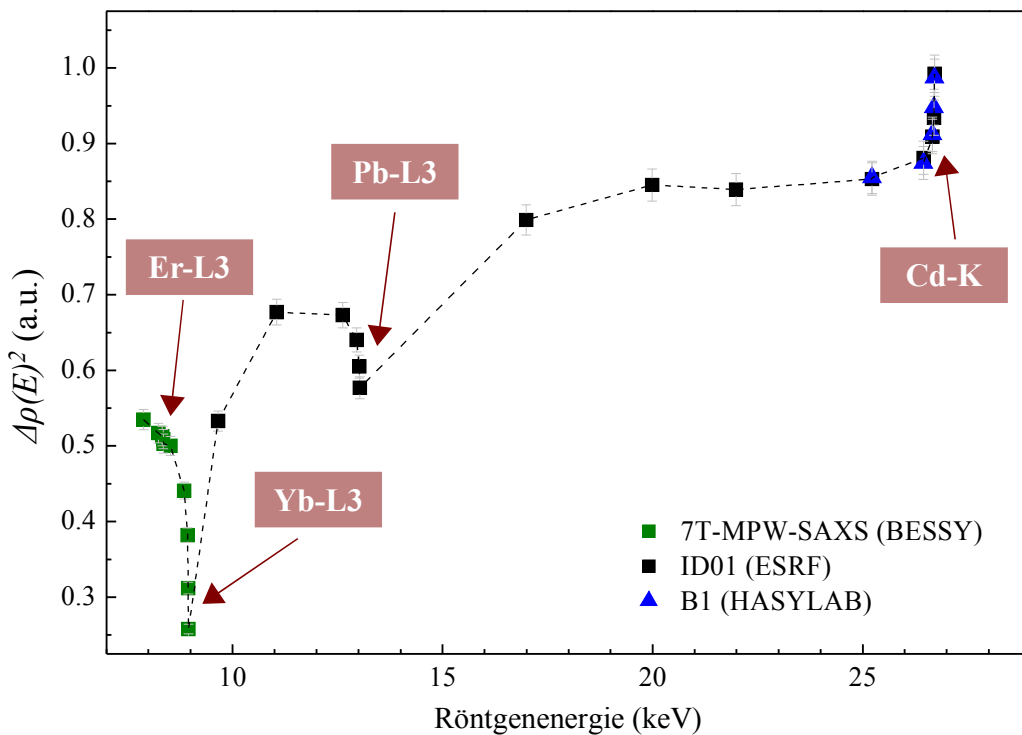


Abbildung 8.15: Energieabhängiger Verlauf des Streukontrastes der Kleinwinkelstreuung der Probe S3. Die jeweiligen Röntgenabsorptionskanten sind zu erkennen, wobei der Streukontrast an der Cd-K Absorptionskante zunimmt im Gegensatz zu den Absorptionskanten Er-L3, Yb-L3 und Pb-L3.

Der Verlauf des energieabhängigen Streukontrastes $\Delta\rho(E)$ zum Quadrat ist in Abbildung 8.15 gezeigt. Die einzelnen Punkte wurden linear verbunden. Die drei verwendeten Farben der dargestellten Punkte geben den Messplatz an, an dem die Kleinwinkelstreumessungen durchgeführt worden sind. Die erhaltenen Streukontraste bei Röntgenenergien in der Nähe der Cd-K Röntgenabsorptionskante der beiden Messplätze ID01 (ESRF) und B1 (DORIS III) sind unter Berücksichtigung der Fehler gleich. Dieses war prinzipiell zu erwarten. Es wurde zuvor noch „nie“ gezeigt, dass es möglich ist, separat durchgeführte ASAXS-Experimente (an verschiedenen Messplätzen) zusammen auszuwerten. Hierbei sei insbesondere auf die unter-

schiedlichen Randbedingungen an den Messplätzen (Röntgendetektoren sowie Photonenfluss) hingewiesen. Es konnte gezeigt werden, dass die unabhängig gemessenen, korrigierten und kalibrierten differentiellen Streuquerschnitte die gleichen Informationen beinhalten, welche durch eine quantitative Beschreibung erfolgreich extrahiert wurden. Meines Wissens wurde dieses noch „nie“ zuvor in dieser Art und Weise gezeigt.

Weiterhin zeigt der Verlauf des Streukontrastes in Abhängigkeit von der Röntgenenergie die jeweiligen Röntgenabsorptionskanten, wobei die Er-L3 nur sehr schwach ausgeprägt ist. Dieses ist durch die geringe Konzentration an Er-Atomen erklärbar. Der Streukontrast nimmt im Absorptionsvorkantenbereich der Er-L3, Yb-L3 sowie Pb-L3 mit zunehmender Röntgenenergie ab. Im Vorkantenbereich, der Cd-K Röntgenabsorptionskante, ist das entgegengesetzte Verhalten festzustellen. Dieses quantitativ gefundene Verhalten entspricht dem diskutierten Verhalten der differentiellen Streuquerschnitte im *A-Plot* (siehe Abb. 7.10). Es stellen sich jetzt zwei fundamentale Fragen:

1. Welche Informationen lassen sich aus dem berechneten energieabhängigen Verlauf des Streukontrastes gewinnen?
2. Ist es möglich, den energieabhängigen Verlauf theoretisch zu beschreiben?

Beide Fragestellungen sind eng miteinander verbunden. Ist es nicht möglich, eine physikalisch chemisch sinnvolle theoretische Beschreibung des energieabhängigen Streukontrastes zu finden, würde dieses bedeuten, dass das zugrunde gelegte Strukturmodell falsch ist. Es wird sich zeigen, dass es möglich ist. Im nächsten Kapitel wird eine neu entwickelte Methode zur quantitativen Auswertung des Streukontrastes vorgestellt und die erhalten Ergebnisse diskutiert.

8.5 Quantitative Nanochemische Analyse des Streukontrastes

Im folgenden Abschnitt wird die entwickelte Methode vorgestellt, mithilfe derer die energieabhängigen Streukontraste quantitativ analysiert werden können, bezüglich der nanochemischen Zusammensetzung aller Phasen im System. Hierfür wird zuerst die theoretische Beschreibung der Modellierungsroutine vorgestellt. Im Anschluss daran werden die Ergebnisse der nanochemischen Analyse der Streukontraste vorgestellt und diskutiert hinsichtlich Qualität sowie physikalisch-chemischer Relevanz.

8.5.1 Entwicklung einer quantitativen theoretischen Modellierungsroutine

Der energieabhängige Streukontrast $\Delta\rho(E)$ zum Quadrat für ein Zweiphasensystem, wie dem vorliegenden, ist durch das Quadrat der Elektronendichtedifferenz der beiden Phasen definiert

$$\gamma(E) := (\Delta\rho(E))^2 = N(\eta_T(E) - \eta_M(E))(\eta_T(E) - \eta_M(E))^*. \quad (8.26)$$

Wobei T die Teilchenphase und M die Glasmatrixphase bezeichnen. Der Faktor N ist ein Normierungsfaktor, welcher die Teilchendichte sowie der Umrechnung von Einheiten Rechnung trägt. Die Elektronendichten der beiden Phasen sind durch folgende Beziehung gegeben

$$\eta_i(E) = \rho_i^{mac} \cdot N_A \cdot \sum_j \frac{f_j(E - \delta E_j) \cdot c_{ij}}{M_j}. \quad (8.27)$$

Wobei ρ_i^{mac} die Massendichte in (g/cm^3) der Phase $i = (T, M)$, N_A die Avogadrokonstante, j der Index für die Elemente der Probe (B, O, Si, Al, F, Cd, Pb, Er, Yb), M_j das Molekulargewicht der j -ten Komponente und c_{ij} der Molenbruch der j -ten Komponente in der i -ten

Phase sind. Die Funktionen $f_j(E - \delta E_j)$ in Gleichung (8.27) bezeichnen die energieabhängigen atomaren Streuamplituden der jeweiligen Komponente j . Der Faktor δE_j im Argument gibt die chemische Verschiebung der Röntgenabsorptionskante des j -ten Elementes in der Probe relativ zur Energielage der Röntgenabsorptionskante eines freien Atoms derselben Sorte an. Ausgehend von Gleichung (8.26) muss das wie folgt definierte Chi-Quadrat für die theoretische Modellierung der berechneten Streukontraste minimiert werden

$$\chi^2 = \sum_i \left(\frac{\gamma(E_i) - \Delta\rho(E_i)_{exp}}{\delta(E_i)_{exp}} \right)^2. \quad (8.28)$$

Hierbei bezeichnet $\Delta\rho(E_1)_{exp}$ die experimentell berechneten Streukontraste (siehe Abb. 8.15), $\delta(E_i)_{exp}$ bezeichnet die dazugehörigen experimentellen Fehler und $\gamma(E)$ ist die theoretische Beschreibung des Streukontrastes mittels Gleichung (8.26). Die Funktion $\gamma(E)$ hängt von einer Vielzahl von unbekannten sowie bekannten Parametern ab. Die bekannten Parameter sind M_j , N_A sowie die atomaren Streuamplituden $f_j(\dots)$ mit der durch die XANES-Experimente bestimmten chemischen Verschiebung δE_j . Die atomaren Streufaktoren der jeweiligen Komponente j sind in [21] tabelliert. Die restlichen Parameter sind als unbekannt anzusehen und können mittels einer nichtlinearen Regression ermittelt werden. Es ist zweckmäßig, eine Vektorschreibweise für die unbekannten Parameter einzuführen

$$\vec{\rho} = (\rho_T, \rho_M)^T \quad \vec{c}_T = (c_{T1}, \dots, c_{T9})^T \quad \vec{c}_M = (c_{M1}, \dots, c_{M9})^T. \quad (8.29)$$

Mit diesen Definitionen der unbekannten Parameter folgt, dass das Chi-Quadrat folgende Abhängigkeiten aufweist

$$\chi(\vec{\rho}, \vec{c}_T, \vec{c}_M)^2 = \sum_i \left(\frac{\gamma(E_i, \vec{\rho}, \vec{c}_T, \vec{c}_M) - \Delta\rho(E_i)_{exp}}{\delta(E_i)_{exp}} \right)^2. \quad (8.30)$$

Unter Berücksichtigung von Gleichung (8.30) und (8.26) folgt, dass es 21 unbekannte Parameter für die theoretische Modellierung der Streukontraste gibt. Bei 24 experimentellen Streukontrasten ist es nahezu unmöglich, eine reproduzierbare Lösung für das Minimierungsproblem Gleichung (8.30) zu finden. Aus diesem Grund ist es zwingend notwendig, weitere Randbedingungen für die unbekannten Parameter einzuführen. In der klassischen Regressionstheorie wird dieses durch zusätzliche Gleichungen in der Minimierungsroutine umgesetzt (im Folgenden wird diese Methode als harte Randbedingung bezeichnet). Nachteil dieser harten Randbedingungen ist, dass die Riemannsche Mannigfaltigkeit der Lösungsmenge stark eingeschränkt wird, wodurch es sein kann, dass die Regressionsroutine das globale Minimum nicht finden kann. Des Weiteren setzen harte Randbedingungen voraus, dass die Modellparameter (sowohl die bekannten als auch die unbekannten) keine Fehler aufweisen.

Für die Implementierung von zusätzlichen Randbedingungen wurde auf das Konzept von „Penalty“-Funktionen für nichtlineare Regressionen zurückgegriffen [118–121] (im Folgenden werden diese Bedingungen als weiche Randbedingungen bezeichnet). Das Konzept der weichen Randbedingungen ist, dass jede Abweichung von der exakten harten Randbedingung auf das zu minimierende Chi-Quadrat addiert wird. Durch diesen „Trick“ vergrößert sich die Riemannsche Mannigfaltigkeit der Lösungsmenge. Des Weiteren werden mögliche Fehler der Parameter von den Abweichungen mit erfasst. Im Folgenden werden die implementierten weichen Randbedingungen im Einzelnen vorgestellt.

Die Zusammensetzung der Teilchenphase \vec{c}_T muss aufsummiert eins ergeben. Für diesen

Fall wird die weiche Randbedingung $R_1(\vec{c}_T, \alpha_1)$ wie folgt definiert

$$R_1(\vec{c}_T, \alpha_1) = \alpha_1 \cdot \left\{ \left(\sum_i c_{Ti} \right) - 1 \right\}^2. \quad (8.31)$$

Wobei die Summe über alle Elemente der Glaskeramik läuft (9 Elemente im vorliegenden Fall). Der Faktor α_1 ist ein Skalierungsfaktor mit dem die Gewichtung der weichen Randbedingung während der nichtlinearen Regression optimiert werden kann. Im Grenzfall, dass $\alpha_1 = \infty$ gewählt wird, entspricht diese Bedingung einer harten Randbedingung.

Die Zusammensetzung der Matrixphase \vec{c}_M muss aufsummiert eins ergeben. In Analogie zur Gleichung (8.31) ist diese weiche Randbedingung wie folgt definiert

$$R_2(\vec{c}_M, \alpha_2) = \alpha_2 \cdot \left\{ \left(\sum_i c_{Mi} \right) - 1 \right\}^2. \quad (8.32)$$

Für die folgenden weichen Randbedingungen wird ein weiterer unbekannter Parameter benötigt: der gemittelte Volumenanteil der Teilchenphase ν_T . Nicht zu verwechseln mit dem lokalen Volumenanteil ν , welcher für die theoretische Beschreibung der differentiellen Streuquerschnitte benötigt wurde. Prinzipiell muss $\nu_T < \nu$ erfüllt sein.

Die makroskopische Dichte der Probe ist mit den makroskopischen Dichten der beiden Phasen verknüpft

$$R_3(\vec{\rho}, \nu_T, \alpha_3) = \alpha_3 \cdot (\nu_T \rho_T + (1 - \nu_T) \rho_M - \bar{\rho})^2. \quad (8.33)$$

Wobei $\bar{\rho}$ die experimentell bestimmte Probendichte (siehe Tabelle 6.4) ist.

Des Weiteren muss die elementare Zusammensetzung erhalten sein, d. h., die Konzentration eines Elementes muss und kann nur auf die beiden Phasen aufgeteilt werden. Es ist nicht zulässig, eine höhere oder geringere Konzentration eines Elementes anzunehmen. Die weichen Randbedingungen für diese Erhaltungssätze sind wie folgt definiert

$$R_4^i(\vec{C}_T, \vec{c}_M, \nu_T, \alpha_4^i) = \alpha_4^i \cdot (\nu_T \vec{c}_{Ti} + (1 - \nu_T) \vec{c}_{Mi} - \bar{c}_i)^2. \quad (8.34)$$

Hierbei bezeichnet \bar{c}_i die gemittelte Konzentration der i -ten Komponente in der Probe (siehe Tabelle 6.3 Glasanalyse). Im vorliegenden Probensystem gibt es dementsprechend 9 dieser weichen Randbedingungen.

Die Implementierung der weichen Randbedingungen in das Chi-Quadrat Minimierungsproblem erfolgt über die Modifizierung der Chi-Quadrat Definition. Das zu minimierende Chi-Quadrat ist wie folgt definiert

$$\begin{aligned} \tilde{\chi}(\vec{\rho}, \vec{c}_T, \vec{c}_M, \nu_T)^2 = & \chi(\vec{\rho}, \vec{c}_T, \vec{c}_M)^2 + R_1(\vec{c}_T, \alpha_1) + R_2(\vec{c}_M, \alpha_2) \\ & R_3(\vec{\rho}, \nu_T, \alpha_3) + \sum_i R_4^i(\vec{C}_T, \vec{c}_M, \nu_T, \alpha_4^i). \end{aligned} \quad (8.35)$$

Die eingeführten Randbedingungen für die quantitative Modellierung der Streukontraste in Abhängigkeit der Röntgenenergie erfüllen mehrere Zwecke. Zum einen tragen die weichen Randbedingungen den möglichen Messfehlern Rechnung. Des Weiteren wird die Riemannsche Mannigfaltigkeit Gleichung (8.30) der Lösungsmenge auf physikalisch und chemisch sinnvolle Parameterwerte reduziert, wodurch eine Vielzahl der unphysikalischen und unchemischen Lösungen eliminiert wird. Weiterhin verknüpfen die Randbedingungen Gleichung (8.31 - 8.34) die Konzentrationen der leichten Elemente, an denen keine anomale Röntgenkleinwinkelstreuung durchgeführt worden ist, mit denen der schweren Elemente Er, Yb, Pb und Cd. Aus diesem Grund wird es möglich sein, Aussagen über die Konzentration der leichten Elemente in den

beiden Phasen zu gewinnen, obwohl von ihnen kein bzw. ein minimaler anomaler Streubeitrag zu erwarten ist.

Eine weitere mögliche weiche Randbedingung könnte die Dichte der kristallinen Teilchenphase sein, wenn die Einheitszelle der kristallinen Struktur bekannt wäre. Dieses ist für die untersuchte Glaskeramik nicht der Fall.

Für das Optimierungsproblem Gleichung (8.35) wurde eine Regressionsroutine in Mathematica entwickelt, welche universell einsetzbar ist, d. h., die Routine ist variabel bei der Anzahl der Elemente der Probe sowie bei der Einbindung und Gewichtung der weichen Randbedingungen. Die entwickelte Routine gilt allerdings nur für den einfachen Fall eines Zweiphasensystems, wobei die Modifizierung auf ein Mehrphasensystem prinzipiell realisiert werden kann. Eine mögliche Weiterentwicklung der Routine könnte darin liegen, diese in Matlab umzusetzen und zusammen mit der nichtlinearen Regressionsroutine der differentiellen Streuquerschnitte in einem umfangreichen Programmpaket zusammenzufügen.

8.5.2 Ergebnisse und Diskussion der quantitativen Modellierung der Streukontraste

Mit der im vorherigen Abschnitt beschriebenen und entwickelten Regressionsroutine für die Modellierung der energieabhängigen Streukontraste wurden die erhaltenen Streukontraste (siehe Abb. 8.15) mit Gleichung (8.35) angeglichen. Für die nichtlineare Regression wurde die experimentell ermittelte Probendichte (siehe Tabelle 6.4) als ein bekannter Parameter benutzt. Des Weiteren wurde die experimentelle Zusammensetzung der Glaskeramik für die weichen Randbedingungen benutzt (siehe Tabelle 6.3, Spalte Glasanalysezusammensetzung). Eine Regression mit der Synthesezusammensetzung würde zwangsläufig zu falschen Zusammensetzungen der beiden Phasen der Glaskeramik führen, da die einzelnen Konzentrationen in beiden Phasen mit der gemittelten Konzentration Gleichung (8.34) verknüpft sind. Die chemische Verschiebung der Röntgenabsorptionskante der jeweiligen Elemente relativ zur Energielage derselbigen eines isolierten freien Atoms wird ebenfalls als bekannt angenommen. Die Verschiebungen wurden für die schweren Elemente Er, Yb, Pb und Cd aus den durchgeführten XANES-Experimenten bestimmt (siehe Tabelle 7.3). Für die atomaren Streufaktoren wurden die für freie Atome berechneten Werte von Cromer und Libermann [21] benutzt.

Eine experimentelle Bestimmung der atomaren Streufaktoren in Abhängigkeit von der Röntgenenergie aus den XANES-Messungen ist nahezu unmöglich. In vielen ASAXS-Literaturen werden diese Faktoren aus einer XANES-Messung bei der Röntgenenergie der resonanten Atomsorte aus der Absorption und mittels der Kramers-Kronig-Relation berechnet. Das Problem dieser Berechnung ist, meiner Meinung nach, dass der Ursprung der berechneten Energieabhängigkeit der atomaren Streufaktoren nicht nur von der resonanten Atomsorte verursacht wird. Meiner Meinung nach können aus einem XANES-Experiment nur effektive atomare Streufaktoren berechnet werden, welche Einflüsse von allen Elementen in der Probe beinhalten. Für die entwickelte Auswertmethode werden die elementaren atomaren Streufaktoren benötigt. Aus diesem Grund werden die für ein freies Atom berechneten Werte benutzt, wobei einer Verschiebung der Röntgenabsorptionskante Rechnung getragen wird.

Alle anderen Parameter, d. h. die makroskopischen Dichten der beiden Phasen, die Zusammensetzung der beiden Phasen, der Volumenanteil der Teilchenphase sowie der Normierungsfaktor, wurden durch die Chi-Quadrat Minimierung bestimmt. Hierfür wurde die Regression mehrfach mit variierenden Startverteilungen der Elemente auf die beiden Phasen sowie mit unterschiedlichen Gewichtungen der weichen Randbedingungen α_i durchgeführt. Typische Werte für die Gewichtung lagen zwischen 1 und 1000. Es zeigte sich, dass die separat durchgeführten Regressionen im Bereich von etwa 10 % dieselben Ergebnisse für die unbekannten Parameter lieferten. In Tabelle 8.3 ist eine Übersicht der gemittelten unbekannten Parameter angegeben.

Tabelle 8.3: Übersicht der Zusammensetzungen der Glaskeramik sowie der Zusammensetzungen der beiden Phasen (Glasmatrix und Partikel). Die blau geschriebenen Werte sind aus der nichtlinearen Regression der Streukontraste bestimmt. Der Fehler für die Zusammensetzung der einzelnen Phasen liegt in der Größenordnung von 10 %, wobei der Fehler für die leichten Elemente größer sein kann.

	Synthese	Analyse	Glasmatrix	Partikel	Chemische Verschiebung
B	0.0407	0.0325	0.03	-	-
O	0.3163	0.4253	0.45	-	-
F	0.3288	0.2518	0.23	0.64	-
Al	0.0438	0.0341	0.04	-	-
Si	0.0657	0.0516	0.06	-	-
Cd	0.0685	0.0701	0.07	-	+2.0 eV
Pb	0.1001	0.0977	0.09	0.17	+0.0 eV
Er	0.0016	0.0015	-	0.02	+4.0 eV
Yb	0.0344	0.0355	0.03	0.17	+8.0 eV
Dichte (g/cm ³)		6.338 ± 0.005	6.26±0.15	7.45 ± 0.20	
Volumenanteil (%)				6.4 ± 0.9	

Für die Dichte der Glasmatrix wurde ein Wert von 6.26 ± 0.15 g/cm³ gefunden. Die Nanoteilchen haben hingegen eine höhere Dichte von 7.45 ± 0.20 g/cm³. Diese hohe Dichte der Nanoteilchen kann durch deren Zusammensetzung erklärt werden. Die gemittelte Kristallzusammensetzung ist $\text{Pb}_{0.17}\text{Yb}_{0.17}\text{Er}_{0.02}\text{F}_{0.64}$ mit einem Fehler von rund 10 %. Gemittelt in diesem Zusammenhang bedeutet, dass es die gemittelte Zusammensetzung von mehr 10^{10} Teilchen ist, welche typischerweise mit Kleinwinkelstreuung untersucht werden. Die EDX-Untersuchungen von Kukkonen *et al.* (siehe Abb. 3.4) hingegen liefern die Zusammensetzung eines ausgewählten Nanoteilchens, wobei nicht gewährleistet ist, dass das EDX-Signal ausschließlich aus dieser Phase kommt. Die durchgeführte SAXS-Auswertung hingegen liefert eindeutig die Zusammensetzung der Teilchenphase ohne zusätzliche Einflüsse der Glasmatrix. Prinzipiell bestätigt die SAXS-Auswertung die Annahmen von Kukkonen *et al.*, dass es sich um einen Mischkristall aus PbF_2 , YbF_3 und ErF_3 handelt. Vorteil der SAXS-Auswertung ist, dass keine leichten Elemente in der Teilchenphase gefunden werden konnten (außer Fluor). Die Annahme von Wang *et al.*, dass es sich um einen $\text{Pb}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$ Kristall handelt, konnte eindeutig widerlegt werden.

Die leichten Elemente, wie O, Si, Al und B, befinden sich ausschließlich in der amorphen Glasmatrixphase, wie es prinzipiell zu erwarten war. Das gesamte Cadmium befindet sich in der Glasmatrix. Das Cadmium bildet keine Hülle um die kristallinen Nanopartikel, da das getestete Kern-Hülle Strukturmodell sich als inakzeptabel herausstellte. Die genaue chemische Rolle des Cadmiums für die Nukleation und Kristallisation der Nanopartikel ist bis zum jetzigen Zeitpunkt nicht vollständig verstanden. Weitere Untersuchungen von Glaskeramiken mit wenigem oder ohne Cadmium könnten zur Beantwortung dieser Frage dienlich sein.

Die bestimmte Zusammensetzung der beiden Phasen ist in Übereinstimmung mit den qualitativen Ergebnissen der XANES-Messungen (siehe Tabelle 7.3). Für die drei Elemente Er, Yb und Pb lieferten die XANES-Messungen als wahrscheinlichste lokale Umgebung eine Fluoridumgebung. Die Zusammensetzung der Nanopartikel zeigt, dass diese aus den Elementen Er, Yb, Pb und F aufgebaut sind, d. h., die drei schweren Elemente werden sehr wahrschein-

lich Bindungen mit einem oder mehreren Fluor-Atomen eingehen. Die XANES-Messung für das Cadmium hingegen lieferte keine eindeutige lokale Umgebung der Cadmium-Atome. Die ASAXS-Auswertung geht mit dieser Erkenntnis konform, d. h., das Cadmium wurde nur in der Glasmatrix gefunden, wo es sehr wahrscheinlich in das bestehende Glasnetzwerk eingebaut ist und somit Bindungen zu Sauerstoff, Fluor, Aluminium und Bor aufweisen kann. Dieses würde das undefinierte XANES-Spektrum bei Röntgenenergien an der Cd-K Röntgenabsorptionskante erklären.

Die Kristallinität der Nanopartikel kann mit den durchgeführten ASAXS-Experimenten nicht nachgewiesen werden. Die durchgeführten XRD-Messungen (siehe Kapitel 7.4.2) zeigen, dass es eine kristalline Phase geben muss, welche Ähnlichkeiten zu einer PbF_2 aufweisen muss. Die Zusammensetzung der Nanopartikel erfüllt dieses Kriterium. Des Weiteren kann die Linienverschiebung der Beugungsreflexe um etwa 0.8° zu größeren Winkeln durch den Einbau von Ytterbium und Erbium in die Kristallstruktur erklärt werden, wodurch sich die Gitterabstände leicht ändern. Weiterhin zeigen die XRD-Messungen keine Beugungsreflexe einer CdF_2 Phase. Dieses ist in Übereinstimmung mit den XANES-Ergebnissen sowie mit der Tatsache, dass das Cadmium nur in der amorphen Glasmatrix mittels ASAXS gefunden wurde.

8.5.3 Simulation der Energieabhängigkeit des Streukontrastes

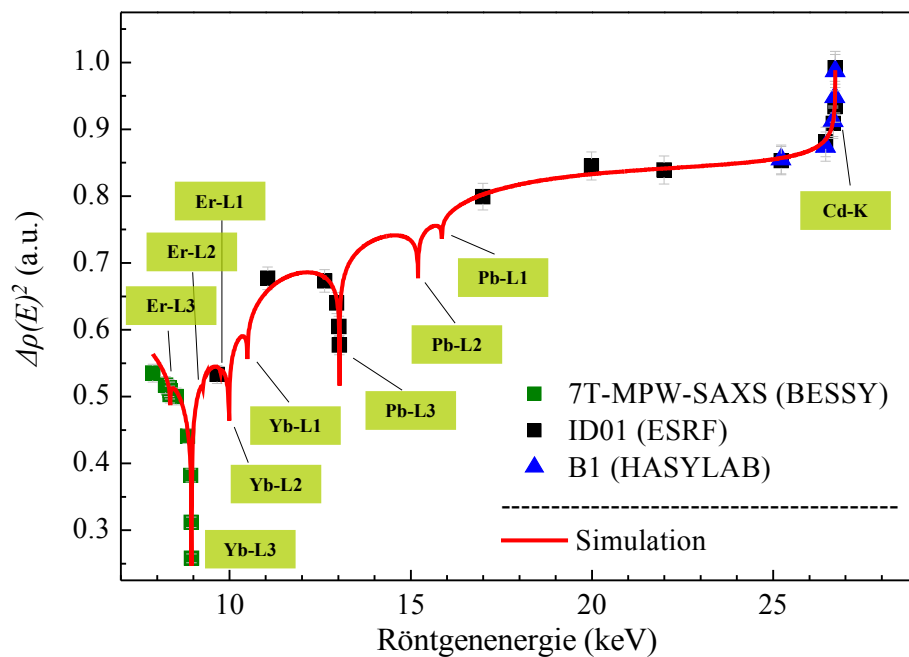


Abbildung 8.16: Dargestellt ist die Simulation des Streukontrastes in Abhängigkeit von der Röntgenenergie. Für die Simulation wurden die Parameter benutzt, welche durch eine nichtlineare Regression der Messwerte bestimmt wurden. Die Simulation wurde mit einer Schrittweite von 1 eV durchgeführt.

Unter Berücksichtigung der bestimmten Zusammensetzungen, der makroskopischen Dichten und des Volumenanteils lässt sich mittels Gleichung (8.26) die Energieabhängigkeit des Streukontrastes im gesamten Energiebereich von 7.5 bis 26.2 keV simulieren. Für die durchgeführte Simulation wurde eine Schrittweite von 1 eV gewählt. In Abbildung 8.16 sind die

Streukontraste dargestellt, welche durch die Regression der Streuquerschnitte sowie durch eine Simulation (rote Linie) berechneten worden sind.

Im Bereich der Fehler beschreibt der Verlauf der Simulation die berechneten Messwerte. Weiterhin zeigt die Simulation den tatsächlichen Verlauf des Streukontrastes in den Bereichen, in denen keine Kleinwinkelstreuung gemessen worden ist. Die sichtbaren Röntgenabsorptionskanten der L1 sowie der L2 Serie von Er, Yb und Pb sind in Abbildung 8.16 gekennzeichnet. Jetzt stellt sich die Frage, ob es möglich ist, auch an den L1 bzw. L2 Röntgenabsorptionskanten den anomalen Streueffekt im Experiment zu messen. Aus diesem Grund wurden Nachmessungen an diesen Röntgenabsorptionskanten durchgeführt. Eine quantitative Auswertung dieser Daten liegt bis zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht vor. Die Problematik bei diesen Röntgenabsorptionskanten ist der hohe Streuuntergrund, verursacht durch Fluoreszenz der resonanten Atomsorte. Eine erste Analyse der Daten zeigt, dass es dennoch möglich sein wird, den Streukontrast von diesen Daten zu extrahieren.

8.5.4 Simulation der energieabhängigen differentiellen Streuquerschnitte (A-Plot)

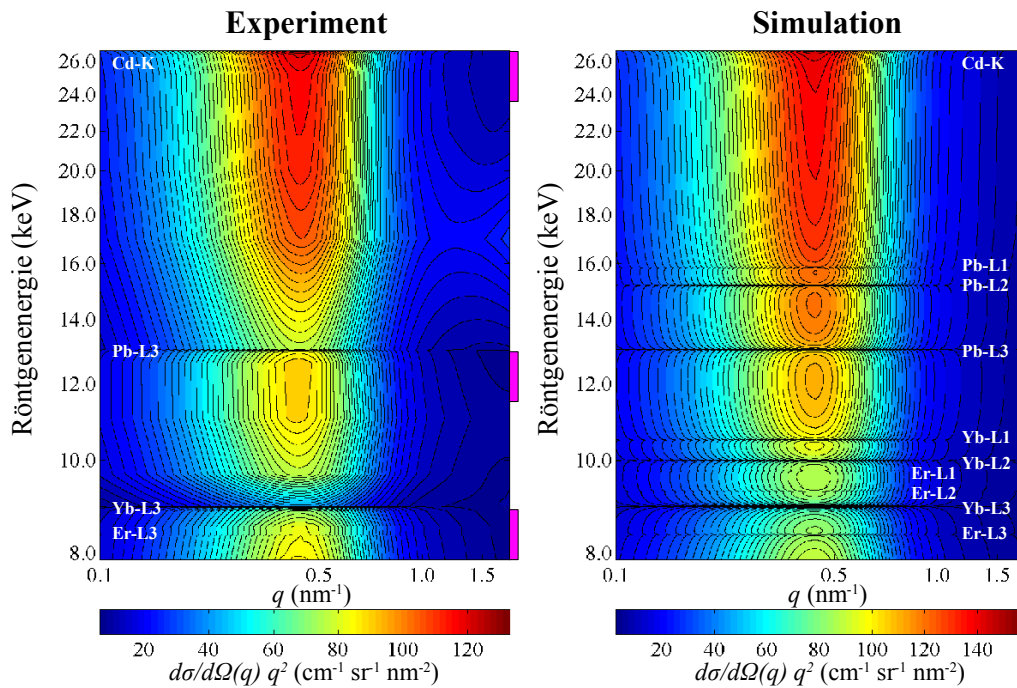


Abbildung 8.17: Dargestellt ist der Vergleich zwischen den beiden *A-Plots* (links) Experiment und (rechts) Simulation. Die Simulation wurde mit einer Schrittweite von 1 eV sowie 150 q -Werten durchgeführt, wobei der theoretische Verlauf des Streukontrastes (siehe Abb. 8.16) zurunde gelegt wurde. In den Magenta markierten Bereichen liegen experimentelle Daten vor. In diesen Bereichen ist eine gute Übereinstimmung festzustellen.

Ausgehend von der simulierten Energieabhängigkeit des Streukontrastes mit einer Schrittweite von 1 eV und den geometrischen Strukturparametern ist es möglich, die differentiellen Streuquerschnitte zu simulieren und in einem *A-Plot* darzustellen. In Abbildung 8.17 sind die beiden *A-Plots* in der gewichteten Darstellung des Experimentes (links) und der Simulation (rechts) dargestellt. In den Bereichen (Magenta farbig markiert), in denen experimentelle

Daten zur Verfügung stehen, gibt es eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation. Darüber hinaus zeigt die Simulation den tatsächlich zu erwartenden Verlauf der differentiellen Streuquerschnitte in den Bereichen, in denen keine experimentellen Daten zur Verfügung stehen. Es sind deutlich alle L3, L2 und L1 Röntgenabsorptionskanten der Elemente Er, Yb und Pb zu erkennen (horizontale Linien).

Die Abweichungen im Verlauf der Isolinien bei großen Streuvektorbeträgen ist auf den Einfluss der Untergrundstreuung zurückzuführen. Die Simulation wurde komplett ohne Untergrundstreuung berechnet, wohingegen der *A-Plot* des Experimentes diesen Beitrag noch beinhaltet.

Nach der geplanten Korrektur und Kalibrierung der Nachmessungen wird erwartet, dass der *A-Plot* des Experimentes in guter Näherung dem der Simulation entspricht. Die dennoch bereits gute Übereinstimmung lässt den Schluss zu, dass das abgeleitete Strukturmodell die experimentellen Daten im Bereich der jeweiligen Messfehler hinreichend gut beschreibt. Anderenfalls müsste das Strukturmodell als falsch angesehen werden.

8.6 Zusammenfassung des Strukturmodells der Oxyfluorid-Glaskeramik

In Abbildung 8.18 sind die Ergebnisse der quantitativen Auswertung der getemperten Probe S3 schematisch dargestellt. Die Nanostruktur lässt sich in erster Näherung durch Rotationsellipsoide mit einer Dimension von 17.7 ± 3.9 nm für die lange Achse und 6.4 ± 1.4 nm für die kurze Achse beschreiben. Des Weiteren musste für die theoretische Modellierung der differentiellen Streuquerschnitte eine interpartikuläre Wechselwirkung in Form eines virtuellen Abstoßungsteilchens mit der Dimension 8.2 ± 1.4 nm angenommen werden. Andere Strukturmodelle, wie beispielsweise ein Kern-Hülle Rotationsellipsoid oder Ellipsoid, konnten ausgeschlossen werden. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, sowohl die Polydispersität als auch die Exzentrizität simultan aus einem SAXS-Experiment zu bestimmen. Die berechneten Größen der Nanopartikel stimmen mit den Werten aus den XRD Untersuchungen [101] unter Berücksichtigung der Fehler überein.

Die quantitative Auswertung der Energieabhängigkeit des experimentell bestimmten Streukontrastes lieferte die Zusammensetzung der Glasmatrix sowie der Nanopartikel. Die gemittelte Zusammensetzung der Nanopartikel ist $\text{Pb}_{0.17}\text{Yb}_{0.17}\text{Er}_{0.02}\text{F}_{0.64}$. Es konnte demzufolge gezeigt werden, dass das Cadmium kein Bestandteil der Teilchenphase ist. Diese Erkenntnis ist in Übereinstimmung mit den Beobachtungen der XANES- sowie XRD-Messungen. In Abbildung 8.18 sind die jeweiligen Zusammensetzungen der beiden Phasen in einem Balkendiagramm illustriert. Da es möglich ist, den Verlauf des Streukontrastes theoretisch zu beschreiben, und die Parameter physikalisch-chemisch sinnvolle Werte annehmen, kann davon ausgegangen werden, dass das approximierte Strukturmodell eine gewisse Gültigkeit hat.

Die Ergebnisse der nanochemischen Zusammensetzungsanalyse bestätigen die Behauptung von Kukkonen *et al.*, dass es sich um ein Mischkristall von PbF_2 , ErF_3 sowie YbF_3 handelt. Die anfängliche Strukturvorstellung von Wang *et al.*, dass es ein $\text{Pb}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$ Kristall ist konnte eindeutig widerlegt werden.

Die qualitative Diskussion der möglichen Elektronendichteprofile eines Zweiphasenmodells bestätigt die quantitativen Ergebnisse der SAXS-Auswertung.

Es bleiben noch einige Fragen unbeantwortet: zum einen die genaue Funktion des Cadmiums, welches in der Glasmatrix eingebaut ist, in Bezug auf die Nukleation sowie die einsetzende Kristallisation bei Temperung der Gläser bei Temperaturen oberhalb der Glastransitionstemperatur von 390 °C. Weiterführende Untersuchungen von Gläsern mit weniger oder keinem Cadmium könnten nützliche Erkenntnisse auf diesem Gebiet liefern.

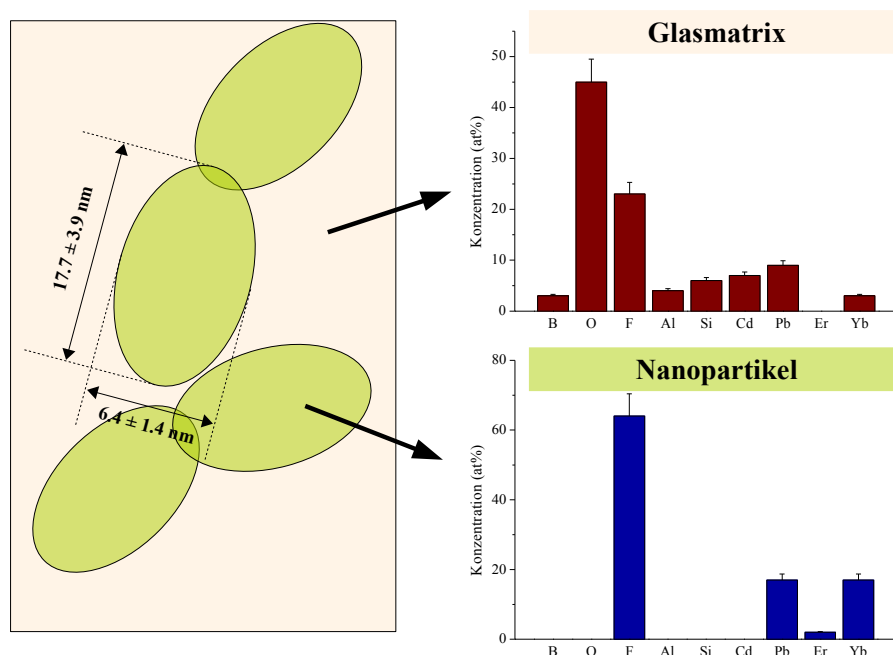


Abbildung 8.18: Schematische Darstellung des approximierten Strukturmodells (links) sowie der ermittelten Zusammensetzungen der beiden Phasen (Glasmatrix = rechts oben; Nanopartikel = rechts unten).

Eine weitere Frage bezieht sich auf die pseudo-dendritische Anordnung der Nanopartikel und deren Ursprung. Es liegt die Vermutung nah, dass dem Cadmium eine wichtige Funktion bei der Anordnung zukommt. *In situ* SAXS bzw. *in situ* ASAXS-Studien, insbesondere der Frühstadien der Nukleation und des Wachstums der Nanopartikel, könnten hilfreiche Erkenntnisse hinsichtlich der zeitlichen Entwicklung der pseudo-dendritischen Anordnung liefern.

9 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden zwei Hauptergebnisse erzielt. Es wurde eine neue Auswertemethodik für anomale Röntgenkleinwinkelstreuung zur nanochemischen Zusammensetzungsanalyse für Zweiphasensysteme entwickelt. Des Weiteren wurde eine nanochemische Zusammensetzungsanalyse mit der entwickelten Methode einer Oxyfluorid-Glaskeramik erfolgreich durchgeführt.

Neue ASAXS-Auswertemethode

Die entwickelte Auswertemethode für ASAXS-Experimente an einem Zweiphasensystem (beispielsweise Nanoteilchen in einer Flüssigkeit) liefert die gemittelte Nanostruktur und die Zusammensetzungen der beiden Phasen des Systems. Die Methode basiert auf einem Zweistufenkonzept.

In einem ersten Schritt werden die experimentellen Streukurven mit einer theoretischen Modellstreukurve angeglichen. Hierbei wird das Konzept einer simultanen nichtlinearen Regression angewendet, d.h., es werden mehrere Streukurven simultan angeglichen, wobei bestimmte Modellparameter für alle Kurven exakt gleich sind. Es wird gezeigt, dass diese Option die Anzahl der zu bestimmenden freien Modellparameter für alle Streukurven um mehr als 50 % reduziert. Im Rahmen der Arbeit wurde ein Programm in Matlab [100] entwickelt, welches die simultane nichtlineare Regression durchführt. Weiterhin wird der Einfluss der implementierten numerischen Algorithmen auf die Ergebnisse der nichtlinearen Regression diskutiert. Es wird gezeigt, dass das Konvergenzkriterium für die numerische Berechnung eines Doppelintegrals der theoretischen Modellstreukurve einen starken Einfluss auf die Ergebnisse der Regression hat.

In einem zweiten Schritt der Auswertemethodik werden die im ersten Schritt erhaltenen energieabhängigen Streukontraste quantitativ analysiert, mit dem Ziel die Zusammensetzung der beiden Phasen des Systems zu extrahieren (nanochemische Zusammensetzungsanalyse). Für diesen Zweck wurde eine Regressionsroutine in Mathematica [122] entwickelt, welche zusätzliche Randbedingungen der freien Parameter während der Regression berücksichtigt. Ist es nicht möglich, eine physikalisch-chemisch akzeptable Lösung für die Zusammensetzung der Phasen zu ermitteln, ist das angenommene theoretische Strukturmodell im ersten Auswerteschritt als falsch anzunehmen, d.h., die beiden separaten Auswerteschritte wechselwirken miteinander, wodurch es möglich ist, Strukturmodelle auszuschließen bzw. zu bestätigen.

Nanochemische Zusammensetzungsanalyse einer Oxyfluorid-Glaskeramik

Die Anwendung der entwickelten Auswertemethodik zur nanochemischen Zusammensetzungsanalyse mittels ASAXS auf eine Oxyfluorid-Glaskeramik liefert sowohl die gemittelte Zusammensetzung der kristallinen Nanopartikel als auch die Zusammensetzung der amorphen Glasmatrix. Die Nanostruktur der untersuchten getemperten Glaskeramik (bei 405°C für 30 Minuten) lässt sich durch Rotationsellipsoide mit einer Dimension von 17.7 ± 3.9 nm und 6.4 ± 1.4 nm für die beiden Achsen beschreiben. Eine Antwort auf die Frage, ob es sich hier um ein abgeplattetes (oblates) oder ein verlängertes (prolates) Rotationsellipsoid handelt, kann nicht eindeutig aus den durchgeführten Experimenten ermittelt werden. In der vorlie-

genden Arbeit wird eine Untersuchungsstrategie für das Problem eines abgeplatteten oder verlängerten Rotationsellipsoids präsentiert.

Es konnte weiterhin gezeigt werden, dass die Nanopartikel die folgende gemittelte Zusammensetzung aufweisen: 17%Pb 2%Er 17%Yb 64%F (at %). Die in der Literatur zu der untersuchten Oxyfluorid-Glaskeramik [1, 3–9] umstrittene Frage, ob Cadmium in den optisch aktiven Nanokristall eingebaut ist, wie es beispielsweise Wang *et al.* [4] postulierte, konnte eindeutig widerlegt werden. Die gewonnene Erkenntnis über die Zusammensetzung der beiden Phasen bestätigen die Ergebnisse der Arbeiten von Kukkonen *et al.* [3] und Dantelle *et al.* [1, 2], die energiedispersive Röntgenspektroskopie an den Glaskeramiken durchgeführt haben. Die EDX-Spektren der kristallinen Nanophase dieser Arbeiten zeigen ein zusätzliches Signal von Silizium, welches Dantelle *et al.* auf Unzugänglichkeiten der Elektronenfokussierung zurückführt. Im Gegensatz dazu liefert die integrale nanochemische Analyse mittels ASAXS die gemittelte Zusammensetzung der reinen kristallinen Nanophase, welche kein Silizium beinhaltet. Des Weiteren bestätigen die durchgeführten XRD-Untersuchungen die nanochemische Zusammensetzungsanalyse mittels ASAXS. Die XRD-Spektren zeigen, dass die Nanopartikel kristallin sind. Eine weitere Bestätigung der Nanokristallzusammensetzung liefern die XANES-Spektren der Oxyfluorid-Glaskeramik. Es konnte gezeigt werden, dass die Elemente Erbium, Ytterbium und Blei chemische Bindungen mit Fluor aufweisen, wohingegen dieses für das Cadmium nicht eindeutig nachgewiesen werden konnte.

Ausblick: Oxyfluorid-Glaskeramik

Weiterführende Untersuchungen der Oxyfluorid-Glaskeramik, ausgehend von der gewonnenen Erkenntnis, dass Cadmium nicht im Nanokristall eingebaut ist, könnten Studien an Glaskeramiken mit variierendem Cadmiumgehalt sein, um die Frage zu beantworten, welche Rolle das Cadmium bei der Strukturentwicklung hat. *In situ* ASAXS-Untersuchungen der Nukleations- und Wachstumsprozesse der Nanokristalle in der Oxyfluorid-Glaskeramik in einer weiterführenden Arbeit wären von Interesse bei der Aufklärung der pseudo-dendritischen Strukturanordnung. Erste *in situ* SAXS-Untersuchungen an der Oxyfluorid-Glaskeramik wurden mit dem entwickelten Ofen (siehe Kapitel 5.2.4) erfolgreich durchgeführt und zeigen, dass es möglich ist, die Entwicklung der Nanostruktur zeitlich mittels *in situ* SAXS aufzulösen. Die Durchführung einer *in situ* nanochemischen Zusammensetzungsanalyse mittels *in situ* ASAXS könnte zusätzlich zur Nanostrukturentwicklung die zeitliche Variation der Zusammensetzung der beiden Phasen der Oxyfluorid-Glaskeramik liefern, welche bei der Aufklärung der pseudo-dendritischen Strukturanordnung hilfreich sein wird.

Ausblick: Auswertemethode

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelte Auswertemethode für ASAXS ist geeignet, um weitere Materialsysteme zu untersuchen. Der entwickelte Formalismus kann auf Zweiphasensysteme angewendet werden. Daher könnte eine weiterführende Entwicklung des in Kapitel 8 vorgeschlagenen Auswerteformalismus die Erweiterung auf Mehrphasensysteme sein, wodurch die Methode auf eine Vielzahl von weiteren Materialsystemen und Fragestellungen angewendet werden kann (z.B. Teilchen mit einer Diffusionszone in einer amorphen Glasmatrix). Die Adaptierung des Formalismus für die Auswertung des energieabhängigen Streukontrastes für die Methode GISAXS (Kleinwinkelstreuung unter streifendem Einfall) kann ebenfalls eine weiterführende Option sein. Dieses Verfahren würde es ermöglichen, eine integrale nanochemische Zusammensetzungsanalyse von Nanopartikel auf einer Oberfläche durchzuführen. Erste Vorversuche dazu wurden erfolgreich durchgeführt und zeigen im Rahmen einer Machbarkeitsstudie die Realisierbarkeit.

A Übersicht der verwendeten Röntgenenergien für die Kleinwinkelstreuexperimente

Tabelle 1: Übersicht der verwendeten Röntgenenergien der Kleinwinkelstreuexperimente für die verschiedenen Messbereiche (siehe Abb. 7.1). Weiterhin ist angegeben, an welchem Messplatz die jeweiligen Messungen durchgeführt worden sind.

Messbereich	Röntgenenergie (eV)	Kommentar
I	7880.5	Er-L3 ASAXS 7T-MPW-SAXS Messplatz am BESSY II
	8235.5	
	8329.5	
	8352.5	
	8358.5	
II	8525.0	Yb-L3 ASAXS 7T-MPW-SAXS Messplatz am BESSY II
	8848.0	
	8927.0	
	8946.0	
	8951.0	
III	11050.0	Pb-L3 ASAXS ID01 Messplatz an der ESRF
	12626.0	
	12955.0	
	13019.0	
	13032.0	
IV	25221.0	Cd-K ASAXS ID01 Messplatz an der ESRF und B1 Messplatz am DORIS III
	26446.0	
	26659.0	
	26700.0	
	26711.0	
a	9659.0	SAXS; ID01 an der ESRF
b	16990.0	SAXS; ID01 an der ESRF
c	19987.0	SAXS; ID01 an der ESRF
d	21987.0	SAXS; ID01 an der ESRF

B Kalibrierung der Streuwinkel der XRD-Messungen

Die Kalibrierung der 2θ -Winkel wurde mittels einer Standard Goldprobe durchgeführt. Hierfür wurde die Goldprobe (Goldfolie mit einer Probendicke von $20\text{ }\mu\text{m}$) unter exakt denselben Randbedingungen, wie die eigentlichen Proben, gemessen, d. h. in Transmissionsgeometrie, derselben Röntgenenergie, derselben Fokussierung sowie denselben Blendenöffnungen. Abbildung 1 zeigt das gesamte zweidimensionale Spektrum, welches aus drei separaten Messungen bei den Winkeln 15° , 30° und 45° des Detektorauslegers des Diffraktometers berechnet worden ist.

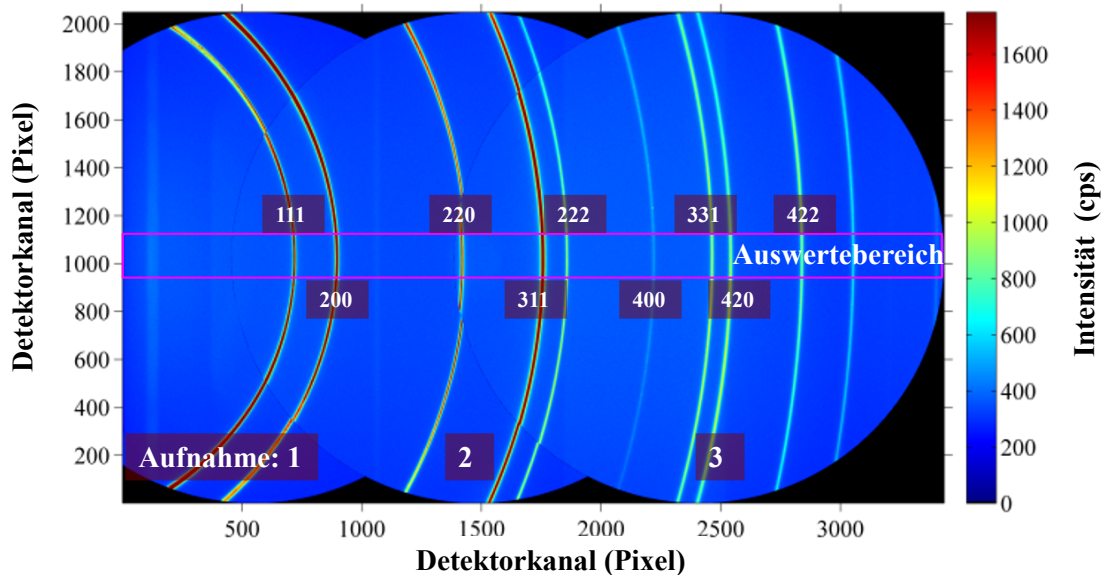


Abbildung 1: Dargestellt ist das 2D-Diffraktogramm der Standard Goldprobe. Die einzelnen Reflexe sind mit ihren Millerschen Indizes nummeriert. Das gezeigte Spektrum ist um 90° im Uhrzeigersinn gedreht.

Für die Bestimmung der 2θ -Winkel wurde das 2D-Spektrum gemittelt um ein eindimensionales Beugungsspektrum, welches in Abbildung 2 gezeigt ist zu erhalten. Die Abszissenachse in Abbildung 2 hat als Einheit Pixel. Die einzelnen Beugungsreflexe von kubischem Gold ($\text{Fm}3\text{m}$ (225)) sind deutlich zu erkennen. Die jeweiligen Indizes sind in Abb. 2 zusätzlich angegeben.

Im nächsten Schritt der Kalibrierung wurden die tabellierten Peak-Positionen¹ als Funktion der experimentell bestimmten Detektorkanäle dargestellt (siehe Abbildung 3). Die ermittelten Werte liegen innerhalb der Fehlertoleranzen auf einer geraden Linie. Für die Kalibrierung

¹Datenbank: JCPDF 2000; 04-0784

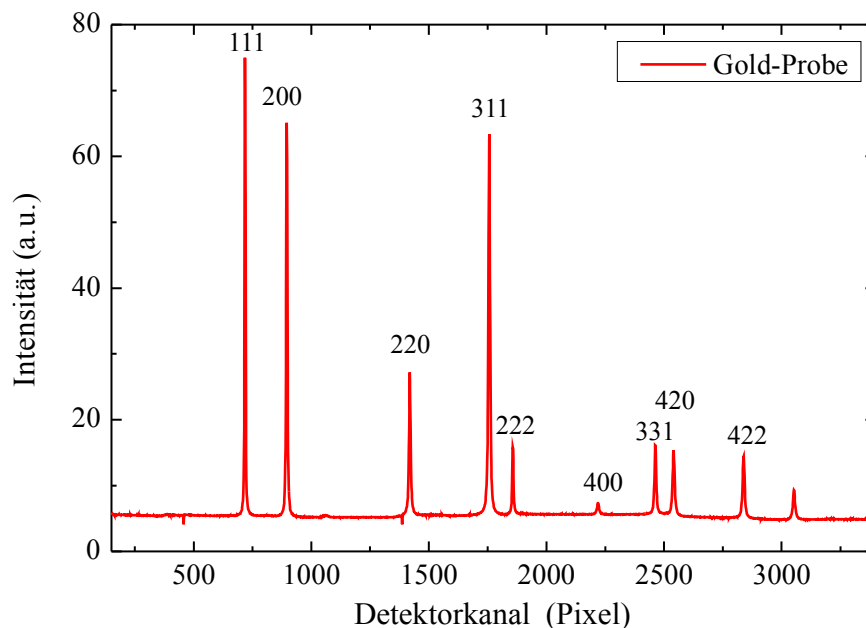


Abbildung 2: Gezeigt ist das gemittelte Beugungsspektrum der reinen Goldprobe. Die einzelnen Beugungsreflexe sind mit ihren Millerschen Indizes nummeriert. Die Abszissenachse hat als Einheit Pixel.

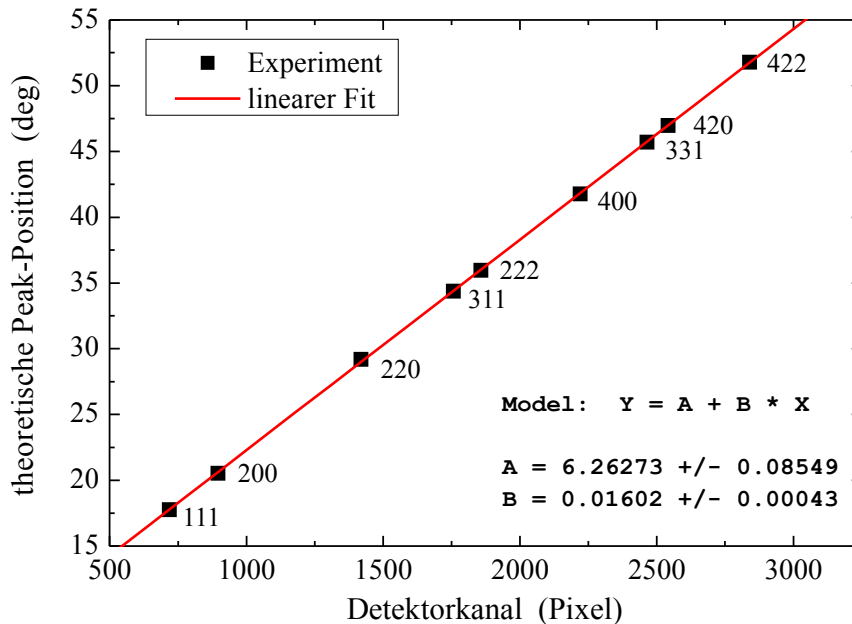


Abbildung 3: Theoretische Peak-Position der Beugungsreflexe von Gold als Funktion des ermittelten Detektorkanals (Punkte). Die rote Linie entspricht dem Fit der Messpunkte mit einer linearen Funktion. Das Ergebnis des Fits ist im Graphen dargestellt. Mit den ermittelten Parametern lassen sich die 2θ -Winkel kalibrieren.

wurden die Messpunkte in Abb. 3 mit einer linearen Funktion angeglichen

$$2\theta(x) = A + Bx. \quad (1)$$

Als Anstieg der linearen Funktion ergab der Fit ein Wert von $B = 0.01602 \pm 0.00043$. Der Konstante Offsetparameter A ist 6.26273 ± 0.08549 .

In Abbildung 4 ist das gleiche Spektrum, wie in Abbildung 2 gezeigt, jedoch mit der kalibrierten 2θ -Achse. Als Vergleich sind zusätzlich die tabellierten Peak-Positionen von reinem Gold in Abb. 4 eingezeichnet. Die Positionen stimmen nach der Kalibrierung des Gold-Spektrums überein. Die 2θ -Winkel aller XRD-Spektren in der vorliegenden Arbeit wurden mit Gleichung (1) und den ermittelten Parametern kalibriert.

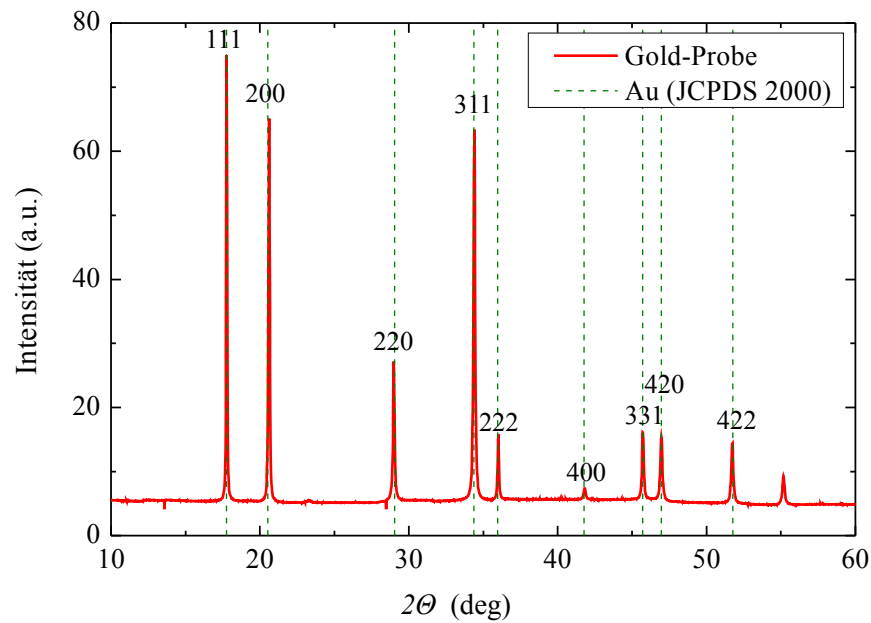


Abbildung 4: Gezeigt ist das gemittelte und kalibrierte Beugungsspektrum der reinen Goldprobe. Die einzelnen Beugungsreflexe sind mit ihren Millerschen Indizes nummeriert. Zusätzlich sind die tabellierten Peaklagen von reinem kubischem Gold eingezeichnet, welche mit dem gemessenen und kalibrierten Spektrum übereinstimmen.

C Übersicht der untersuchten Glaskeramiken

Tabelle 2:

Proben- bezeichnung	Probenbehandlung	Probendichte (g/cm ³)	Probendicke (μ m)
S0	keine	6.3723 \pm 0.0028	-
S1	390 °C 2 h	-	28.8 \pm 0.6
S2	405 °C 15 min	6.3529 \pm 0.0115	28.0 \pm 0.6
S3	405 °C 30 min	6.3378 \pm 0.0165	31.5 \pm 0.7
S4	405 °C 90 min	6.3042 \pm 0.0178	34.4 \pm 0.7
S5	405 °C 2 h	6.2937 \pm 0.0148	73.0 \pm 1.2
S6	405 °C 4 h	6.2877 \pm 0.0053	-
S7	405 °C 8 h	6.2841 \pm 0.0042	-
S8	405 °C 16 h	6.2847 \pm 0.0039	64.0 \pm 1.1
S9	450 °C 2 h	-	37.1 \pm 0.8

D Übersicht der Zusammensetzung der Glaskeramik

Tabelle 3:

	Synthese	Analyse	Glasmatrix	Partikel	Chemische Verschiebung
B	0.0407	0.0325	0.03	-	-
O	0.3163	0.4253	0.45	-	-
F	0.3288	0.2518	0.23	0.64	-
Al	0.0438	0.0341	0.04	-	-
Si	0.0657	0.0516	0.06	-	-
Cd	0.0685	0.0701	0.07	-	+2.0 eV
Pb	0.1001	0.0977	0.09	0.17	+0.0 eV
Er	0.0016	0.0015	-	0.02	+4.0 eV
Yb	0.0344	0.0355	0.03	0.17	+8.0 eV
Dichte (g/cm ³)	6.338 ± 0.005		6.26±0.15	7.45 ± 0.20	
Volumen- anteil (%)					6.4 ± 0.9

Literaturverzeichnis

- [1] DANTELLE, G. ; MORTIER, M. ; VIVIEN, D.: Nucleation efficiency of erbium and ytterbium fluorides in transparent oxyfluoride glass-ceramics. In: *J. Mater. Res.* 20 (2005), S. 472–481. <http://dx.doi.org/10.1557/JMR.2005.0051>. – DOI 10.1557/JMR.2005.0051
- [2] DANTELLE, G. ; MORTIER, M. ; PATRIARCHE, G. ; VIVIEN, D.: Er³⁺-doped PbF₂: Comparison between nanocrystals in glass-ceramics and bulk single crystals. In: *J. Solid State Chem.* 179 (2006), S. 1995–2003. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2006.03.038>. – DOI 10.1016/j.jssc.2006.03.038
- [3] KUKKONEN, L.L. ; REANEY, I.M. ; FURNISS, D. ; PELLATT, M.G. ; SEDDON, A.B.: Nucleation and crystallisation of transparent, erbium III-doped, oxyfluoride glass-ceramics. In: *J. Non-Cryst. Solids* 290 (2001), S. 25–31. [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3093\(01\)00731-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3093(01)00731-1). – DOI 10.1016/S0022-3093(01)00731-1
- [4] WANG, Y. ; OHWAKI, J.: New transparent vitroceraamics codoped with Er³⁺ and Yb³⁺ for efficient frequency upconversion. In: *Appl. Phys. Lett.* 63 (1993), S. 3268–3270. <http://dx.doi.org/10.1063/1.110170>. – DOI 10.1063/1.110170
- [5] TICK, P.A. ; BORRELLI, N.F. ; CORNELIUS, L.K. ; NEWHOUSE, M.A.: Transparent glass ceramics for 1300 nm amplifier applications. In: *J. Appl. Phys.* 78 (1995), S. 6367–6374. <http://dx.doi.org/10.1063/1.360518>. – DOI 10.1063/1.360518
- [6] MIYAKAWA, T. ; DEXTER, D.L.: Phonon Sidebands, Multiphonon Relaxation of Excited States, and Phonon-Assisted Energy Transfer between Ions in Solids. In: *Phys. Rev. B* 1 (1970), S. 2961–2969. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.1.2961>. – DOI 10.1103/PhysRevB.1.2961
- [7] MORTIER, M. ; GOLDNER, P. ; CHATEAU, C. ; GENOTELLE, M.: Erbium doped glass-ceramics: concentration effect on crystal structure and energy transfer between active ions. In: *J. Alloys Comp.* 323 (2001), S. 245–249. [http://dx.doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01053-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01053-2). – DOI 10.1016/S0925-8388(01)01053-2
- [8] BEGGIORA, M. ; REANEY, I.M. ; ISLAM, M.S.: Structure of the nanocrystals in oxyfluoride glass ceramics. In: *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003), S. 467–469. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1594842>. – DOI 10.1063/1.1594842
- [9] TIKHOMIROV, V.K. ; RODRIGUEZ, V.D. ; MÉNDEZ-RAMOS, J. ; NÚÑEZ, P. ; SEDDON, A.B.: Comparative spectroscopy of (ErF₃)(PbF₂) alloys and Er³⁺-doped oxyfluoride glass-ceramics. In: *Opt. Mater.* 27 (2004), S. 543–547. <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2004.07.004>. – DOI 10.1016/j.optmat.2004.07.004
- [10] GUINIER, A.: La diffraction des rayons X aux très petits angles: Application a l'étude de phénomènes ultramicroscopiques. In: *Ann. de Phys.* 12 (1939), S. 161 – 237
- [11] KRATKY, O. ; PILZ, I.: Recent advances and applications of diffuse X-ray small-angle scattering on biopolymers in dilute solutions. In: *Quarterly Reviews of Biophysics*

- 5 (1972), S. 481 – 537. <http://dx.doi.org/10.1017/S0033583500001049>. – DOI 10.1017/S0033583500001049
- [12] GLATTER, O. ; KRATKY, O.: *Small Angle X-ray Scattering*. Academic Press London, 1982
- [13] HAUBOLD, H.G.: *Röntgenkleinwinkelstreuung an Synchrotronstrahlungsquellen*. Vorlesungsskript des 23. IFF-Ferienkurses: Synchrotronstrahlung zur Erforschung kondensierter Materie; Forschungszentrum Jülich GmbH, 1992
- [14] DEBEY, P. ; BUECHE, A.M.: Scattering by an Inhomogeneous Solid. In: *J. Appl. Phys.* 20 (1949), S. 518–525. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1698419>. – DOI 10.1063/1.1698419
- [15] GLATTER, O.: The interpretation of real-space information from small-angle scattering experiments. In: *J. Appl. Cryst.* 12 (1979), S. 166–175. <http://dx.doi.org/10.1107/S0021889879012139>. – DOI 10.1107/S0021889879012139
- [16] FRITZ, G. ; BERGMANN, A.: Interpretation of small-angle scattering data of inhomogeneous ellipsoids. In: *J. Appl. Cryst.* 37 (2004), S. 815–822. <http://dx.doi.org/10.1107/S0021889804017959>. – DOI 10.1107/S0021889804017959
- [17] FEIGIN, L.A. ; SVERGUN, D.I.: *Structure Analysis by Small-Angle X-Ray and Neutron Scattering*. Plenum Press, New York, 1987
- [18] PEDERSEN, J.S. ; LINDER, P. (Hrsg.) ; ZEMB, T. (Hrsg.): *Modelling of Small-Angle Scattering Data from Colloids and Polymer Systems*. Elsevier Science, 2002
- [19] JAMES, R.W.: *The Optical Principles of Diffraction of X-rays*. G. Bell and Sons., London, 1958
- [20] KRONIG, R.D.L.: On the theory of dispersion of X-rays. In: *J. Opt. Soc. Am.* 12 (1926), S. 547–556
- [21] CROMER, D.T. ; LIBERMAN, D.: Relativistic Calculation of Anomalous Scattering Factors for X-Rays. In: *J. Chem. Phys.* 53 (1970), S. 1891–1898. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1674266>. – DOI 10.1063/1.1674266
- [22] GOERIGK, G. ; MATTERN, N.: Critical scattering of Ni-Nb-Y metallic glasses probed by quantitative anomalous small-angle X-ray scattering. In: *Acta Mater.* 57 (2009), S. 3652–3661. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2009.04.028>. – DOI 10.1016/j.actamat.2009.04.028
- [23] A., Bòta ; E, Klumpp.: Effects of contaminants on biological model membranes: The advantage of the ASAXS method for the study of the location of copper ions and dihalogenated phenol molecules. In: *Coll. Surf. A* 265 (2005), S. 124–130. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.02.041>. – DOI 10.1016/j.colsurfa.2005.02.041
- [24] BRAUN, A. ; SEIFERT, S. ; THIYAGARAJAN, P. ; CRAMER, S.P. ; CAIRNS, E.J.: In situ anomalous small angle X-ray scattering and absorption on an operating rechargeable lithium ion battery cell. In: *Electrochem. Comm.* 3 (2001), S. 136–141. [http://dx.doi.org/10.1016/S1388-2481\(01\)00121-7](http://dx.doi.org/10.1016/S1388-2481(01)00121-7). – DOI 10.1016/S1388-2481(01)00121-7

-
- [25] ZEHL, G. ; SCHMITHALS, G. ; HOELL, A. ; HAAS, S. ; HARTNIG, C. ; DORBANDT, I. ; BOGDANOFF, P. ; FIECHTER, S.: On the structure of carbon-supported selenium-modified ruthenium nanoparticles as electrocatalysts for oxygen reduction in fuel cells. In: *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007), S. 7311–7851. <http://dx.doi.org/10.1002/anie.200701473>. – DOI 10.1002/anie.200701473
- [26] HAUG, J. ; KRUTH, H. ; DUBIEL, M. ; HOFMEISTER, H. ; HAAS, S. ; TATCHEV, D. ; HOELL, A.: ASAXS study on the formation of core-shell Ag/Au nanoparticles in glass. In: *Nanotechnology* 20 (2009), S. 505705 (8pp). <http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/20/50/505705>. – DOI 10.1088/0957-4484/20/50/505705
- [27] FISCHER, H.E. ; BARNES, A.C. ; SALMON, P.S.: Neutron and x-ray diffraction studies of liquids and glasses. In: *Reports on Progress in Physics* 69 (2006), S. 233–299. <http://dx.doi.org/10.1088/0034-4885/69/1/R05>. – DOI 10.1088/0034-4885/69/1/R05
- [28] FOURNET, G.: *Handbuch der Physik. Vol. 32.* Springer Verlag, Berlin, 1957
- [29] FABER, T.E. ; ZIMAN, J.M.: A theory of the electrical properties of liquid metals. In: *Phil. Mag.* 11 (1965), S. 153–173. <http://dx.doi.org/10.1080/14786436508211931>. – DOI 10.1080/14786436508211931
- [30] DE FONTAINE, D.: The Number of Independent Pair-Correlation Functions in Multi-component Systems. In: *J. Appl. Cryst.* 4 (1971), S. 15–19. <http://dx.doi.org/10.1107/S0021889871006174>. – DOI 10.1107/S0021889871006174
- [31] LYON, O. ; HOYT, J.J. ; PRO, R. ; DAVIS, B.E. ; CLARK, B. ; DE FONTAINE, D. ; SIMON, J.P.: Anomalous Small-Angle X-ray Scattering on Al-Zn and Al-Zn-Ag Alloys. In: *J. Appl. Cryst.* 18 (1985), S. 480–486. <http://dx.doi.org/10.1107/S0021889885010743>. – DOI 10.1107/S0021889885010743
- [32] REGAN, M.J. ; BIENENSTOCK, A.: Phase separation in sputtered amorphous metal-germanium alloys. In: *Phys. Rev. B* 51 (1995), S. 12170–12186. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.51.12170>. – DOI 10.1103/PhysRevB.51.12170
- [33] LYON, O. ; SIMON, J.P.: Anomalous small-angle x-ray scattering determination of the partial structure factors and kinetic study of unmixed Cu-Ni-Fe alloys. In: *Phys. Rev. B* 35 (1987), S. 5164–5174. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.35.5164>. – DOI 10.1103/PhysRevB.35.5164
- [34] BHATIA, A.B. ; THORNTON, D.E.: Structural Aspects of the Electrical Resistivity of Binary Alloys. In: *Phys. Rev. B* 2 (1970), S. 3004–3012. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.2.3004>. – DOI 10.1103/PhysRevB.2.3004
- [35] HAUBOLD, H.G. ; GEBHARDT, R. ; BUTH, G. ; GOERIGK, G.: *Structural characterization of compositional and density inhomoge, Resonant anomalous X-ray scattering.* Elsevier, Amsterdam, 1994
- [36] HAUBOLD, H.G. ; WANG, X.H. ; GOERIGK, G. ; SCHILLING, W.: In Situ Anomalous Small-Angle X-ray Scattering Investigation of Carbon-Supported Electrocatalysts. In: *J. Appl. Cryst.* 30 (1997), S. 653–658. <http://dx.doi.org/10.1107/S0021889897002422>. – DOI 10.1107/S0021889897002422
- [37] HAUBOLD, H.G. ; WANG, X.H.: ASAXS studies of carbon supported electrocatalysts. In: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 97 (1995), S. 50–54. [http://dx.doi.org/10.1016/0168-583X\(95\)00200-6](http://dx.doi.org/10.1016/0168-583X(95)00200-6). – DOI 10.1016/0168-583X(95)00200-6
-

- [38] ASHCROFT, N.W. ; LANGRETH, D.C.: Structure of Binary Mixtures. In: *Phys. Rev. B* 156 (1967), S. 685–692. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.156.685>. – DOI 10.1103/PhysRev.156.685
- [39] CUSACK, N.E.: *The Physics of Structurally Disordered Matter*. Hilgerm Bristol, 1987
- [40] STUHRMANN, H.B: *Resonance Scattering in Macromolecular Structure Research. Advances in Polymer Science 67*. Springer Verlag, Berlin, 1985
- [41] GOERIGK, G. ; SCHWEINS, R. ; HUBER, K. ; BALLAUFF, M.: The distribution of Sr²⁺ counterions around polyacrylate chains analyzed by anomalous small-angle X-ray scattering. In: *Europhys. Lett.* 66 (2004), S. 331–337. <http://dx.doi.org/10.1209/epl/i2003-10215-y>. – DOI 10.1209/epl/i2003-10215-y
- [42] DINGENOUTS, N. ; MERKLE, R. ; GUO, X. ; NARAYANAN, T. ; GOERIGK, G. ; BALLAUFF, M.: Use of anomalous small-angle X-ray scattering for the investigation of highly charged colloids. In: *J. Appl. Cryst.* 36 (2003), S. 578–582. <http://dx.doi.org/10.1107/S0021889803000256>. – DOI 10.1107/S0021889803000256
- [43] TATCHEV, D.: Structure analysis of multiphase systems by anomalous small-angle X-ray scattering. In: *Philos. Mag.* 88 (2008), S. 1751–1772. <http://dx.doi.org/10.1080/14786430802279760>. – DOI 10.1080/14786430802279760
- [44] D.T., Tatchev.: Multiphase approximation for small-angle scattering. In: *J. Appl. Cryst.* 43 (2010), S. 1–4. <http://dx.doi.org/10.1107/S0021889809048675>. – DOI 10.1107/S0021889809048675
- [45] GUTZOW, I. ; SCHMELZER, J.: *The Vitreous State*. Springer Verlag, Berlin, 1995
- [46] GOLDSCHMIDT, V.M.: Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente. In: *Vid. Akad. Oslo* 8 (1926), S. 7–156
- [47] ZACHARIASEN, W.H.: The atomic arrangement in glass. In: *J. Amer. Chem. Soc.* 54 (1923), S. 3841–3851. <http://dx.doi.org/10.1021/ja01349a006>. – DOI 10.1021/ja01349a006
- [48] WARREN, B.E.: X-ray determination of the structure of glass. In: *J. Amer. Ceram. Soc.* 17 (1933), S. 249–254. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1934.tb19316.x>. – DOI 10.1111/j.1151-2916.1934.tb19316.x
- [49] COOPER JR., A.R.: W.H. Zachariasen - the melody lingers on. In: *J. Non-Crystalline Solids* 49 (1982), S. 1–17. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3093\(82\)90105-3](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3093(82)90105-3). – DOI 10.1016/0022-3093(82)90105-3
- [50] DIETZEL, A.: -. In: *Z. Elektrochem.* 48 (1942), S. 9–21
- [51] BERNAL, J.D.: A geometrical approach to the structure of liquids. In: *Nature* 183 (1959), S. 141–147. <http://dx.doi.org/10.1038/183141a0>. – DOI 10.1038/183141a0
- [52] BERNAL, J.D.: Geometry of the structure of monatomic liquids. In: *Nature* 185 (1960), S. 68–70. <http://dx.doi.org/10.1038/185068a0>. – DOI 10.1038/185068a0
- [53] ZALLEN, R.: *The Physics of Amorphous Solids*. John Wiley, NewYork, 2004

-
- [54] STEWART, G.W.: Physical Concepts of ionic and Other Aqueous Solutions. In: *Am. J. Phys.* 12 (1944), S. 321–323. <http://dx.doi.org/10.1119/1.1990630>. – DOI 10.1119/1.1990630
- [55] QUIMBY, R.S.: *Photonics and Lasers*. John Wiley Sons, New Jersey, 2006
- [56] DIGONNET, M.J.F.: *Rare-Earth-Doped Fiber Lasers and Amplifiers*. Marcel Dekker Inc., New York, 1993
- [57] RUSSELL, P.: Photonic Crystal Fibers. In: *Science* 299 (2003), S. 358–362. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1079280>. – DOI 10.1126/science.1079280
- [58] KAMINSKAYA, N.L. ; SHMELEVA, N.A. ; LAZAREVA, V.P.: Self-setting gold ruby glass. In: *Glass and Ceramics* 27 (1970), S. 145–147. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00674489>. – DOI 10.1007/BF00674489
- [59] WEYL, W.A.: Metals in the atomic state in glasses. In: *J. Phys. Chem.* 57 (1953), S. 753–757. <http://dx.doi.org/10.1021/j150509a005>. – DOI 10.1021/j150509a005
- [60] MAURER, R.D.: Nucleation and Growth in a Photosensitive Glass. In: *J. Appl. Phys.* 29 (1958), S. 1–8. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1722926>. – DOI 10.1063/1.1722926
- [61] DOREMUS, R.H.: The optical properties of small silver particles. In: *J. Chem. Phys.* 42 (1965), S. 414–417. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1695709>. – DOI 10.1063/1.1695709
- [62] CHEN, S. ; AKAI, T. ; KADONO, K. ; YAZAWA, T.: Reversible control of silver nanoparticle generation and dissolution in soda-lime silicate glass through x-ray irradiation and heat treatment. In: *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001), S. 3687–3689. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1418257>. – DOI 10.1063/1.1418257
- [63] EICHELBAUM, M. ; RADEMAN, K. ; MÜLLER, R. ; RADTKE, M. ; RIESEMEIER, H. ; GÖRNER, W.: On the chemistry of gold in silicate glasses: studies on a nonthermally activated growth of gold nanoparticles. In: *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005), S. 7905–7909. <http://dx.doi.org/10.1002/anie.200502174>. – DOI 10.1002/anie.200502174
- [64] KOLDITZ, L. ; SCHMIDT, H. ; WOLF, M. ; STÖSSER, R.: ESR-Untersuchungen an bestrahlten Phosphatgläsern. In: *Z. anorg. Allg. Chem.* 405 (1974), S. 286–298. <http://dx.doi.org/10.1002/zaac.19744050309>. – DOI 10.1002/zaac.19744050309
- [65] HOFMEISTER, H. ; THIEL, S. ; DUBIEL, M. ; SCHURIG, E.: Synthesis of nanosized silver particles in ion-exchanged glass by electron beam irradiation. In: *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997), S. 1694–1696. <http://dx.doi.org/10.1063/1.118672>. – DOI 10.1063/1.118672
- [66] VALENTIN, E. ; BERNAS, H. ; RICOLLEAU, C. ; CREUZET, F.: Ion Beam Photography: decoupling nucleation and growth of metal clusters in glass. In: *Phys. Rev. Lett.* 86 (2001), S. 99–102. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.86.99>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.86.99
- [67] FUKUMI, K. ; CHAYAHARA, A. ; KADONO, K. ; SAKAGUCHI, T. ; HORINO, Y. ; MIYA, M. ; FUJII, K. ; HAYAKAWA, J. ; SATOU, M.: Gold nanoparticles ion implanted in glass with enhanced nonlinear optical properties. In: *J. Appl. Phys.* 75 (1994), S. 3075–3080. <http://dx.doi.org/10.1063/1.356156>. – DOI 10.1063/1.356156
-

- [68] HOSONO, H. ; KAWAMURA, K. ; KAMESHIMA, Y. ; KAWAZOE, H. ; MATSUNAMI, N. ; MUTA, K.: Nonometer-sized Ge particles in GeO₂-SiO₂ glasses produced by proton implantation: Combined effects of electronic excitation and chemical reaction. In: *J. Appl. Phys.* 82 (1997), S. 4232–4235. <http://dx.doi.org/10.1063/1.366228>. – DOI 10.1063/1.366228
- [69] DUBIEL, M. ; HOFMEISTER, H. ; TAN, G.L. ; SCHICKE, K.D. ; WENDLER, E.: Silver diffusion and precipitation of nanoparticles in glass by ion implantation. In: *Eur. Phys. J. D* 24 (2003), S. 361–364. <http://dx.doi.org/10.1140/epjd/e2003-00178-5>. – DOI 10.1140/epjd/e2003-00178-5
- [70] HAUG, J. ; KRUTH, H. ; DUBIEL, M. ; HOFMEISTER, H. ; HAAS, S. ; TATCHEV, D. ; HOELL, A.: ASAXS study on the formation of core-shell Ag/Au nanoparticles in glass. In: *Nanotechnology* 20 (2009), S. 505705 (8pp). <http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/20/50/505705>. – DOI 10.1088/0957-4484/20/50/505705
- [71] VOGEL, W.: *Glaschemie*. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1979
- [72] VOLMER, M. ; WEBER, A.: -. In: *Z. Phys. Chem.* 119 (1925), S. 277–301
- [73] ZENER, C.: Theory of Growth of Spherical Precipitates from Solid Solution. In: *J. Appl. Phys.* 20 (1949), S. 950–953. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1698258>. – DOI 10.1063/1.1698258
- [74] LIFSHITZ, I.M. ; SLYOZOV, V.V.: The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions. In: *J. Phys. Chem. Solids* 19 (1961), S. 35–50. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697\(61\)90054-3](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697(61)90054-3). – DOI 10.1016/0022-3697(61)90054-3
- [75] SLEZOV, V.V.: Formation of the universal distribution function in the dimension space for new-phase particles in the diffusive decomposition of the supersaturated solid solution. In: *J. Phys. Chem. Solids* 39 (1978), S. 367–374. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697\(78\)90078-1](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697(78)90078-1). – DOI 10.1016/0022-3697(78)90078-1
- [76] BERGMANN, R.B. ; SHI, J. F.G.; K. F.G.; Krinke: Noncoarsening origin of logarithmic-normal size distributions during crystallization of amorphous thin films. In: *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998), S. 1011–1013. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.80.1011>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.80.1011
- [77] BERGMANN, R.B. ; BILL, A.: On the origin of logarithmic-normal distributions: An analytical derivation, and its application to nucleation and growth processes. In: *J. Cryst. Growth* 310 (2008), S. 3125–3138. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2008.03.034>. – DOI 10.1016/j.jcrysgro.2008.03.034
- [78] QUIMBY, R.S. ; DREXHAGE, M.G. ; SUSCAVAGE, M.J.: Efficient frequency up-conversion via energy transfer in fluoride glasses. In: *Electron. Lett.* 23 (1987), S. 32–34. <http://dx.doi.org/10.1049/el:19870024>. – DOI 10.1049/el:19870024
- [79] WENG, F. ; CHEN, D. ; WANG, Y. ; YU, Y. ; HUANG, P. ; LIN, H.: Energy transfer and up-conversion luminescence in Er³⁺/Yb³⁺ co-doped transparent glass ceramic containing YF₃ nano-crystals. In: *Ceram. Int.* 35 (2009), S. 2619–2623. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.02.026>. – DOI 10.1016/j.ceramint.2009.02.026
- [80] KUISHENG, Y. ; HUILIA, X. ; RINANGA, W. ; JIAQIANGA, K ; WEIZHONGA, W. ; BINA, Z. ; XIYAN, Z.: Research on Up-Conversion Mechanism in Er³⁺/Yb³⁺-Codoped

- Oxyfluoride Glass. In: *J. Rare Earths* 24 (2006), S. 175–178. [http://dx.doi.org/10.1016/S1002-0721\(07\)60353-6](http://dx.doi.org/10.1016/S1002-0721(07)60353-6). – DOI 10.1016/S1002-0721(07)60353-6
- [81] TANABE, S. ; YOSHII, S. ; HIRAO, K. ; SOGA, N.: Upconversion properties, multiphonon relaxation, and local environment of rare-earth ions in fluorophosphate glasses. In: *Phys. Rev. B* 45 (1992), S. 4620–4625. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.45.4620>. – DOI 10.1103/PhysRevB.45.4620
- [82] LAYNE, C. B. ; LOWDERMILK, W. H. ; WEBER, M. J.: Multiphonon relaxation of rare-earth ions in oxide glasses. In: *Phys. Rev. B* 16 (1977), S. 10–20. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.16.10>. – DOI 10.1103/PhysRevB.16.10
- [83] HAYASHI, H. ; TANABE, S. ; HANADA, T.: 1.4 μm band emission properties of Tm^{3+} ions in transparent glass ceramics containing PbF_2 nanocrystals for S-band amplifier. In: *J. Appl. Phys.* 89 (2001), S. 1041–1045. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1335645>. – DOI 10.1063/1.1335645
- [84] MORTIER, M. ; BENSALAH, A. ; DANTELLE, G. ; PATRIARCHE, G. ; VIVIEN, D.: Rare-earth doped oxyfluoride glass-ceramics and fluoride ceramics: Synthesis and optical properties. In: *Opt. Mater.* 29 (2006), S. 1263–1270. <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2005.12.014>. – DOI 10.1016/j.optmat.2005.12.014
- [85] LABEGUERIE, L. ; DANTELLE, G. ; GREDIN, P. ; MORTIER, M.: Luminescence properties of $\text{PbF}_2\text{:Yb-Er}$ nanoparticles synthesized by two different original routes. In: *J. Alloys Comp.* 451 (2007), S. 563–566. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.04.111>. – DOI 10.1016/j.jallcom.2007.04.111
- [86] BAKKER, E. ; QIN, Y.: Electrochemical Sensors. In: *Anal. Chem.* 78 (2006), S. 3965–3983. <http://dx.doi.org/10.1021/ac060637m>. – DOI 10.1021/ac060637m
- [87] WILLIAMS, D.B. ; BARRY CARTER, C.: *Transmission electron microscopy. A Textbook for Materials Science, Bd. I.* Plenum Press, NewYork, 1996
- [88] HOELL, A. ; ZIZAK, I. ; BIEDER, H. ; MOKRANI, L.: German Patent. In: *No. DE 10 2006 029 449* - (2006), S. –
- [89] DUDZIK, E. ; FEYERHERM, R. ; DIETE, W. ; SIGNORATO, R. ; ZILKENS, C.: The new HMI beamline MAGS: an instrument for hard X-ray diffraction at BESSY. In: *J. Sync. Rad.* 13 (2006), S. 421–425. <http://dx.doi.org/10.1107/S0909049506032559>. – DOI 10.1107/S0909049506032559
- [90] PETRASCU, A.M. ; KOCH, M.H.J. ; GABRIEL, A.: A beginners guide to gas-filled proportional detectors with delay line readout. In: *J. Macromol. Sci. Phys. B* 37 (1998), S. 463–483. <http://dx.doi.org/10.1080/00222349808220487>. – DOI 10.1080/00222349808220487
- [91] HENDRIX, J.: *Position sensitive X-ray detectors. Advances in Polymer Science 67.* Springer Berlin, 1985
- [92] LEVCHANOVSKY, F.V. ; LITVINENKO, E.I. ; NIKIFOROV, A.S. ; GEBAUER, B. ; SCHULZ, Ch. ; WILPERT, Th.: Software modules of DAQ PCI board (DeLiDAQ) for position-sensitive MWPC detectors with delay line readout. In: *Nucl. Instr. Methods A* 569 (2006), S. 900–904. <http://dx.doi.org/10.1016/j.nima.2006.09.091>. – DOI 10.1016/j.nima.2006.09.091

- [93] *Certified Scientific Software*. <http://www.certif.com>
- [94] *AutoIt v3*. <http://www.autoitscript.com/autoit3>
- [95] GUINIER, A. ; FOURNET, G.: *Small Angle Scattering of X-rays*. Wiley, NewYork, 1955
- [96] CRC: *Handbook of Chemistry and Physics*. Boca Raton, Florida, CRC Press, 1983
- [97] DREISS, C.A. ; JACK, K.S. ; PARKER, A.: On the absolute calibration of bench-top small-angle X-ray scattering instruments: a comparison of different standard methods. In: *J. Appl. Cryst.* 39 (2006), S. 32–38. <http://dx.doi.org/10.1107/S0021889805033091>. – DOI 10.1107/S0021889805033091
- [98] HAAS, S.: *Nanostrukturen und Fluktuationen der chemischen Zusammensetzung in Katalysatormaterialien für Brennstoffzellen*, Technische Universität Berlin, Diplomarbeit, 2007
- [99] *ROOT*. <http://root.cern.ch>
- [100] *Matlab*. www.mathworks.de
- [101] WURTH, R.: *Nanokristallisation in (Pb,Cd, Yb)F_x-Gläsern*, Otto-Schott-Institut, Universität Jena, Deutschland, Diplomarbeit, 2007
- [102] LEQUIEN, S. ; GOIRAND, L. ; LESIMPLE, F.: Design of the anomalous scattering beamline at the European Synchrotron Radiation Facility. In: *Rev. Sci. Instrum.* 66 (1995), S. 1725–1727. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1145830>. – DOI 10.1063/1.1145830
- [103] HAUBOLD, H.G. ; GRUENHAGEN, K. ; WAGENER, M. ; JUNGBLUTH, H. ; HEER, H. ; PFEIL, A. ; RONGEN, H. ; BRANDENBERG, G. ; MOELLER, R. ; MATZERATH, J. ; HILLER, P. ; HALLING, H.: JUSIFA - A new user-dedicated ASAXS beamline for materials science. In: *Rev. Sci. Instrum.* 60 (1989), S. 1943–1946. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1140895>. – DOI 10.1063/1.1140895
- [104] BINNEMANS, K. ; VAN DEUN, R. ; THIJS, B. ; VANWELKENHUYSEN, I. ; GEUENS, I.: Structure and mesomorphism of Silver Alkanoates. In: *Chem. Mater.* 16 (2004), S. 2021–2027. <http://dx.doi.org/10.1021/cm0345570>. – DOI 10.1021/cm0345570
- [105] TATCHEV, D. ; VASSILEV, T. ; GOERIGK, G. ; ARMYANOV, S. ; KRANOLD, R.: Kinetics of primary crystallization of hypoeutectic amorphous Ni-P alloy studied by in situ ASAXS and DSC. In: *J. Non-Cryst. Solids* 356 (2010), S. 351–357. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2009.11.039>. – DOI 10.1016/j.jnoncrysol.2009.11.039
- [106] KISS, L.B. ; SÖDERLUND, J. ; NIKLASSON, G.A. ; GRANQVIST, C.G.: The real origin of lognormal size distributions of nanoparticles in vapor growth processes. In: *Nanostruct. Mater.* 12 (1999), S. 327–332. [http://dx.doi.org/10.1016/S0965-9773\(99\)00128-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0965-9773(99)00128-2). – DOI 10.1016/S0965-9773(99)00128-2
- [107] BERGMANN, R.B. ; BILL, A.: On the origin of logarithmic-normal distributions: An analytical derivation, and its application to nucleation and growth processes. In: *J. Cryst. Growth* 310 (2008), S. 3135–3138. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2008.03.034>. – DOI 10.1016/j.jcrysgr.2008.03.034

- [108] PEDERSEN, J.: The determination of size distribution from small-angle scattering data for systems with effective hard-sphere interactions. In: *J. Appl. Cryst.* 27 (1994), S. 595–608. <http://dx.doi.org/10.1107/S0021889893013810>. – DOI 10.1107/S0021889893013810
- [109] PERCUS, J. K. ; YEVICK, G. J.: Analysis of Classical Statistical Mechanics by Means of Collective Coordinates. In: *Phys. Rev.* 110 (1958), S. 1–13. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.110.1>. – DOI 10.1103/PhysRev.110.1
- [110] VRIJ, A.: Mixtures of hard spheres in the Percus-Yevick approximation. Light scattering at finite angles. In: *J. Chem. Phys.* 71 (1979), S. 3267–3270. <http://dx.doi.org/10.1063/1.438756>. – DOI 10.1063/1.438756
- [111] LEVENBERG, K.: A Method for the Solution of Certain Problems in Least-Squares. In: *Quarterly Applied Math.* 2 (1944), S. 164–168
- [112] MARQUARDT, D.: An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters. In: *SIAM Journal Applied Math.* 11 (1963), S. 431–441
- [113] MORÉ, J.J.: *Levenberg-Marquardt Algorithm: Implementation and Theory*. Springer Verlag; NewYork, 1977
- [114] COLEMAN, T.F. ; LI, Y.: An Interior, Trust Region Approach for Nonlinear Minimization Subject to Bounds. In: *SIAM Journal on Optimization* 6 (1996), S. 418–445
- [115] COLEMAN, T.F. ; LI, Y.: On the Convergence of Reflective Newton Methods for Large-Scale Nonlinear Minimization Subject to Bounds. In: *Mathematical Programming* 67 (1994), S. 189–224
- [116] GANDER, W. ; GAUTSCHI, W.: Adaptive Quadrature - Revisited. In: *BIT* 40 (2000), S. 84–101
- [117] SQUIRE, W. ; TRAPP, G.: USING COMPLEX VARIABLES TO ESTIMATE DERIVATIVES OF REAL FUNCTIONS. In: *SIAM Rev.* 40 (1998), S. 110–112. <http://dx.doi.org/S003614459631241X>. – DOI S003614459631241X
- [118] GLASHOFF, K.: Über eine Penalty-Methode. In: *Computing* 10 (1972), S. 157–165
- [119] MIELE, A. ; CRAGG, E. E. ; IYER, R. R. ; LEVY, A. V.: Use of Augmented Penalty Function in MATHematical Programming Problems, Part 1. In: *J. Optim. Theory and Appl.* 8 (1971), S. 115–130
- [120] GARCKE, J. ; HEGLAND, M.: Fitting multidimensional data using gradient penalties and the sparse grid combination technique. In: *Computing* 84 (2009), S. 1–25
- [121] ZHANG, J. L. ; ZHANG, X. S.: Sequential Penalty Algorithm for Nonlinear Constrained Optimization. In: *J. Optim. Theory and Appl.* 118 (2003), S. 635–655
- [122] *Mathematica*. www.wolfram.com

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematische Darstellung des Streuprozesses an einem Teilchen.	6
2.2	Vergleich der Elektronenabstandsverteilungsfunktionen sowie Streuintensitäten.	8
2.3	Illustration des prinzipiellen Verlaufes der atomaren Streuamplitude für zwei Atomsorten A und B.	10
2.4	Prinzip der Stuhmann Methode zur Auswertung von ASAXS.	13
3.1	Verknüpfungen in der kristallinen sowie amorphen Glasphase.	16
3.2	Schematische Darstellung des Übergangs einer Schmelze in den kristallinen Zustand.	19
3.3	Schematische Darstellung der niederen Energieniveaus von Yb und Er.	22
3.4	EDX-Spektren der von Kukkonen <i>et al.</i> untersuchten Glaskeramik.	25
4.1	Prinzip der Erzeugung der charakteristischen Röntgenstrahlung.	27
4.2	Energieniveauschema.	28
4.3	Aufbau und Funktionsweise der ionenselektiven Fluoridelektrode.	30
4.4	Ausbreitung einer Fotoelektronenwelle sowie deren Zurückstreuung an einem Nachbaratom.	31
4.5	Mögliche Signale die durch Wechselwirkung von einem hochenergetischen Elektronenstrahl mit einer dünnen Probe entstehen können.	33
5.1	Übersicht des 7T-MPW-SAXS-Messplatzes am BESSY II des HZB.	35
5.2	Fotos vom SAXS-Instrument in Messposition direkt hinter dem Diffraktometer.	36
5.3	Neu entwickelter Primärstrahlabsorber mit einer PIN-Diode in der Mitte.	37
5.4	Fotos des neu entwickelten Fast-Shutters eingebaut im UHV-Bereich des Strahlanalysebereiches des 7T-MPW-SAXS-Messplatzes.	38
5.5	Dargestellt sind die Querschnitte der Glaskapillaren, runde und abgeflachte Variante.	39
5.6	Fotos des neu entwickelten ASAXS-Ofens.	40
5.7	Idealisierter Verlauf der Zählraten in Abhängigkeit der Anodenspannung sowie Driftspannung.	41
5.8	Abhängigkeit der integralen Zählraten als Funktion der angelegten Anodenhochspannung sowie Driftspannung.	42
5.9	Dargestellt ist die SAXS-Streukurve in relativen Einheiten für die Wassermessung in der Kapillare 1.	45
5.10	Dargestellt ist die SAXS-Streukurve in relativen Einheiten für die Wassermessung in der Kapillare 2.	45
5.11	Dargestellt ist die SAXS-Streukurve in relativen Einheiten für die Wassermessung in der Kapillare 3.	46
5.12	Dargestellt sind die auf differenzielle Streuquerschnitte umskalierten SAXS-Streukurven der Wassermessungen.	47
5.13	Dargestellt sind die differenziellen Streuquerschnitte der beiden sekundären Streustandardproben Glassy-Carbon-K.	48

5.14	Screenshot des Hauptprogrammfensters des Datenreduktionsprogrammes SAS-REDTOOL.	49
6.1	Aufnahmen eines Teilstücks des erhaltenen Grundglases.	52
6.2	Dargestellt ist die Abhängigkeit der Probendicke von der Transmission und der verwendeten Röntgenenergie.	53
6.3	Dargestellt ist der Vergleich der Synthese- und der Analysekonzentration der Glaskomponenten.	54
6.4	Dargestellt ist die gemessene makroskopische Probendichte als Funktion der Temperzeit.	56
6.5	Darstellung der Transmission als Funktion der Röntgenenergie für die Proben S3, S5, S8 und S9.	57
6.6	Dargestellt sind die berechneten Probendicken der Proben S3 und S9 als Funktion der Röntgenenergie.	58
7.1	Darstellung der Röntgenenergieabhängigkeit der effektiven atomaren Streuamplitude $f_{eff}(E)$ für alle Komponenten der Glaskeramik im Energiebereich 5 - 30 keV.	60
7.2	Dargestellt ist das Flussdiagramm des Messprogramms der durchgeführten ASAXS-Experimente.	62
7.3	Dargestellt sind die differentiellen Streuquerschnitte als Funktion des Streuvektors q für die Proben S0, S2, S3, S4 und S9.	67
7.4	Differentiellen Streuquerschnitte der Hauptprobe S3 (Er-ASAXS).	69
7.5	Differentiellen Streuquerschnitte der Hauptprobe S3 (Yb-ASAXS).	70
7.6	Differentiellen Streuquerschnitte der Hauptprobe S3 (Pb-ASAXS).	71
7.7	Differentiellen Streuquerschnitte der Hauptprobe S3 (Cd-ASAXS).	72
7.8	Konzept der bilinearen Interpolation.	73
7.9	Gezeigt ist der <i>A-Plot</i> der Hauptprobe S3.	74
7.10	Schematische Darstellung der beiden möglichen Verläufe der Isolinien im gewichteten <i>A-Plot</i> im Energiebereich einer Röntgenabsorptionskante.	75
7.11	Gezeigt ist der <i>A-Plot</i> der Probe S9.	76
7.12	XANES-Spektren aufgenommen im Energiebereich der Er-L3 Röntgenabsorptionskante.	78
7.13	XANES-Spektren aufgenommen im Energiebereich der Yb-L3 Röntgenabsorptionskante.	79
7.14	XANES-Spektren aufgenommen im Energiebereich der Pb-L3 Röntgenabsorptionskante.	80
7.15	XANES-Spektren aufgenommen im Energiebereich der Cd-K Röntgenabsorptionskante.	81
7.16	Dargestellt ist eine Transmissionselektronenmikroskopieaufnahme einer getemperten Glaskeramik.	83
7.17	Dargestellt sind TEM-Aufnahmen zweier Glaskeramiken.	83
7.18	Dargestellt ist das 2D-Diffraktogramm der Probe S3 aufgenommen mit einem Flächendetektor.	85
7.19	Dargestellt sind die beiden Diffraktogramme der Proben S3 und S9.	86
8.1	Schematische Darstellung der Energieabhängigkeit des effektiven Elektronendichteprofiles eines Zweiphasensystems.	88
8.2	Schematische Darstellung der Energieabhängigkeit des effektiven Elektronendichteprofiles eines Zweiphasensystems.	89

8.3	Schematische Darstellung der Energieabhängigkeit des effektiven Elektronendichteprofiles eines Zweiphasensystems.	89
8.4	Dargestellt ist ein Ausschnitt aus der in Abb. 7.16 gezeigten TEM-Aufnahme. .	91
8.5	Schematische Darstellung des Strukturmodells und dessen drei Radien.	92
8.6	Potenzialverlauf $U(r)$ für die theoretische Beschreibung der interpartikulären Wechselwirkung der Nanopartikeln.	93
8.7	Einfluss der numerischen Genauigkeit auf die differentiellen Streuquerschnitte.	100
8.8	Einfluss des numerischen Konvergenzkriteriums der Doppelintegration auf das Chi-Quadrat.	101
8.9	Dargestellt ist die Abhängigkeit der freien Modellparameter von der Toleranz der numerischen Doppelintegration.	102
8.10	Dargestellt sind exemplarisch zwei der 24 simultan angeglichenen Streukurven.	103
8.11	Gezeigt ist das Histogramm der normierten Residuen einer angeglichenen Streukurve.	104
8.12	Dargestellt ist das beste Regressionsergebnis unter der Annahme eines Kern-Hülle-Rotationsellipsoid-Nanopartikels.	105
8.13	Dargestellt sind die beiden Stabilitätsmatrizen für die beiden Parameter σ und ζ des Strukturmodells.	107
8.14	Dargestellt sind die volumengewichteten Größenverteilungen für die drei Radien R_1 , R_2 und R_P	108
8.15	Energieabhängiger Verlauf des Streukontrastes der Kleinwinkelstreuung der Probe S3.	109
8.16	Dargestellt ist die Simulation des Streukontrastes in Abhängigkeit der Röntgenenergie.	115
8.17	Dargestellt ist der Vergleich zwischen den beiden A -Plots Experiment und Simulation.	116
8.18	Schematische Darstellung des approximierten Strukturmodells.	118
1	Dargestellt ist das 2D-Diffraktogramm der Standard Goldprobe.	123
2	Gezeigt ist das gemittelte Beugungsspektrum der reinen Goldprobe.	124
3	Theoretische Peak-Position der Beugungsreflexe von Gold als Funktion des ermittelten Detektorkanals.	124
4	Gezeigt ist das gemittelte und kalibrierte Beugungsspektrum der reinen Goldprobe.	125

Tabellenverzeichnis

3.1	Frequenzerhöhungseffizienz	24
3.2	Übersicht der verschiedenen Modellvorstellungen der chemischen Zusammensetzung der Nanokristalle.	25
5.1	Berechnete Parameter für die Kalibrierung.	44
6.1	Auflistung der Ausgangsstoffe für die Grundglasherstellung sowie deren Hersteller und Qualität.	51
6.2	Übersicht der durchgeführten Temperungen im Muffelofen.	52
6.3	Vergleich der Synthese- und Glasanalysezusammensetzung.	54
6.4	Übersicht über die experimentell ermittelten sowie theoretisch berechneten Dichten und deren Standardabweichung der untersuchten Glaskeramiken. . . .	56
6.5	Übersicht der berechneten linearen Absorptionskoeffizienten $\mu(E)$ für die Proben S5 und S8.	58
7.1	Übersicht über die instrumentellen Randbedingungen für die durchgeführten ASAXS-Experimente an den verschiedenen Messplätzen.	61
7.2	Übersicht der gemessenen Proben und Referenzen im Detail.	64
7.3	Zusammenfassung der qualitativen Ergebnisse der XANES-Messungen.	81
8.1	Auflistung der benötigten Parameter der theoretischen Modellstreu­kurve. . . .	95
8.2	Startparameter für die Untersuchung des Einflusses des Konvergenzkriteriums λ auf die Ergebnisse der nichtlinearen Regression.	100
8.3	Übersicht der Zusammensetzungen der Glaskeramik sowie der Zusammensetzungen der beiden Phasen (Glasmatrix und Partikel).	114
1	Übersicht der verwendeten Röntgenenergien der Kleinwinkelstreu­messungen für die verschiedenen Messbereiche (siehe Abb. 7.1). Weiterhin ist angegeben, an welchem Messplatz die jeweiligen Messungen durchgeführt worden sind.	121
2	Übersicht der untersuchten Glaskeramiken.	127
3	Übersicht der Zusammensetzung der Glaskeramik.	129
4	Die wichtigsten verwendeten Abkürzungen.	147

Abkürzungsverzeichnis

Tabelle 4: Die wichtigsten verwendeten Abkürzungen.

AFM	Rasterkraftmikroskop (<i>atomic force microscopy</i>)
APD	Abstand Probe-Detektor
ASAXS	Anomale Röntgenkleinwinkelstreuung (<i>anomalous small-angle X-ray scattering</i>)
BESSY II	Berliner Elektronen Speicherring für Synchrotronstrahlung II
BT-PSF	Bhatia und Thorton Strukturfaktor
CCD	<i>Charge Coupled Device</i>
CRN	Netzwerkhypothese (<i>continuous random network</i>)
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (<i>energy dispersiv X-ray spectroscopy</i>)
EXAFS	<i>Extended X-ray Absorption Fine Structure</i>
FDC	Frequenzerniedrigung (<i>frequency downconversion</i>)
FUC	Frequenzerhöhung (<i>frequency upconversion</i>)
FZ-PSF	Faber-Ziman Strukturfaktor
GISAXS	SAXS unter streifendem Einfall (<i>grazing incident small-angle X-ray scattering</i>)
HRTEM	Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (<i>high resolution transmission electron microscopy</i>)
ICP-MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (<i>inductively coupeld plasma mass spectrometry</i>)
ISE	Ionenselektive Elektrode (<i>ion selectiv electrode</i>)
KZ	Kordinationszahl
MNLRAS	<i>Multi Nonlinear Regression of Small Angle Scattering</i>
MPW-SAXS	7 Tesla Multipolwiggler-Strahlrohr
MWPC	Multi-Wire-Propotional-Zähler
PSF	Partielle Strukturfaktoren
RCP	<i>Random closed packed network</i>
SASREDTOOL	<i>Small-Angle Scattering Reduction Tool</i>
SAXS	Röntgenkleinwinkelstreuung (<i>small-angle X-ray scattering</i>)
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie (<i>transmission electron microscopy</i>)
WAXS	Großwinkelstreuung (<i>wide angle X-ray scattering</i>)
XAFS	Röntgenabsorptionsspektroskopie (<i>X-ray absorption fine structure</i>)
XANES	<i>X-ray Absorption Near Edge Structure</i>
XRD	Röntgendiffraktion (<i>X-ray diffraction</i>)
XRF	Röntgenfluoreszenzanalyse (<i>X-ray fluorescence anaylsis</i>)

Publikationsliste

Veröffentlichungsliste

1. HAAS, S.; HOELL, A.; WURTH, R.; RÜSSEL, C.; BOESECKE, P.; VAINIO, U.: Analysis of nanostructure and nanochemistry by ASAXS: Accessing phase composition of oxyfluoride glass ceramics doped with $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. *Phys. Rev. B* 81 (2010), S. 184207 (7pp).
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.81.184207>. - DOI 10.1103/PhysRevB.81.184207
2. HAUG, J.; KRUTH, H.; DUBIEL, M.; HOFMEISTER, H.; HAAS, S.; TATCHEV, D.; HOELL, A.: ASAXS study on the formation of core-shell Ag/Au nanoparticles in glass. *Nanotechnology* 20 (2009). S. 505705 (8pp).
<http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/20/50/505705>. - DOI 10.1088/0957-4484/20/50/505705
3. HOELL, A.; TATCHEV, D.; HAAS, S.; HAUG, J.; BOESECKE, P.: On the determination of partial structure functions in small-angle scattering exemplified by $\text{Al}_{89}\text{Ni}_6\text{La}_5$ alloy. *J. Appl. Cryst.* 42 (2009), S. 323 - 325.
<http://dx.doi.org/10.1107/S0021889808042453>. - DOI 10.1107/S0021889808042453
4. HAAS, S.; HOELL, A.; ZEHL, G.; DORBANDT, I.; BOGDANOFF, P.; FIECHTER, S.: Structural Investigation of Carbon Supported Ru-Se Based Catalysts using Anomalous Small Angle X-Ray Scattering. *ECS Transactions* 6(25) (2008), S. 127 - 138.
<http://dx.doi.org/10.1149/1.2943231>. - DOI 10.1149/1.2943231
5. KASYUTICH, O.I.; SARUA, A.; FIGUEIREDO, W.; TATCHEV, D.; HOELL, A.; HAAS, S.; SCHWARZACHER, W.: Nanoscale Phenomena and Structures - Three-dimensional nanoparticle arrays produced by protein crystallization. Publishing House, Sofia, 2008.
6. ZEHL, G.; SCHMITHALS, G.; HOELL, A.; HAAS, S.; HARTNIG, C.; DORBANDT, I.; BOGDANOFF, P.; FIECHTER, S.: On the Structure of Carbon-Supported Selenium-Modified Ruthenium Nanoparticles as Electrocatalysts for Oxygen Reduction in Fuel Cells. *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007), S. 7311 - 7314.
<http://dx.doi.org/10.1002/anie.200701473>. - DOI 10.1002/anie.200701473
7. ZEHL, G.; SCHMITHALS, G.; HOELL, A.; HAAS, S.; HARTNIG, C.; DORBANDT, I.; BOGDANOFF, P.; FIECHTER, S.: Die Struktur von selenmodifizierten Rutheniumnanopartikeln auf einem Kohleträger - Elektrokatalysatoren für die Sauerstoffreduktion in Brennstoffzellen. *Angew. Chem.* 119 (2007), S. 7452 - 7455.
<http://dx.doi.org/10.1002/ange.200701473>. - DOI 10.1002/ange.200701473
8. HAAS, S.; ZEHL, G.; DORBANDT, I.; MANKE, I.; BOGDANOFF, P.; FIECHTER, S.; HOELL, A.: Direct Accessing the Nanostructure of Carbon Supported Ru-Se Based Catalysts by ASAXS. *J. Phys. Chem. C.* (2010), eingereicht.

9. GLEBER, G.; CIBIK, L.; HAAS, S.; HOELL, A.; MÜLLER, P.; KRUMREY, M.: Traceable size determination of PMMA nanoparticles based on Small Angle X-ray Scattering (SAXS). *J. Phys. Conf. Ser.* (2010), eingereicht.
10. HOYDALSVIK, K.; TWILIGHT, B.; WINTER, R.; HAAS, S.; TATCHEV, D.; HOELL, A.: Yttria-zirconia coatings studied by grazing-incidence small-angle x-ray scattering during in situ heating. *J. Phys. Chem. C.* (2010), eingereicht.
11. HAAS, S.; VAINIO, U.: Simultaneous determination of polydispersity and eccentricity of nanoparticles by SAXS. *Phys. Rev. Lett.* (2010), in Bearbeitung.
12. HAAS, S.; HOELL, A.; WURTH, R.; RÜSSEL, C.; BOESECKE, P.; VAINIO, U.: : Oxyfluorid glass ceramics: Comparison of ASAXS performed at K, L3, L2 and L1 absorption edges. *J. Appl. Cryst.* (2010), in Bearbeitung.

Posterliste

1. HAAS, S.; WURTH, R.; BOESECKE, P.; VAINIO, U.; HOELL, A.: Simultaneous structure and chemical nanoanalysis of an efficient frequency upconversion glass-ceramic by ASAXS. SNI2010 Berlin, 24.2.2010 - 26.2.2010 (2010).
2. HAAS, S.; WURTH, R.; BOESECKE, P.; VAINIO, U.; HOELL, A.: Simultaneous structure and chemical nanoanalysis of an efficient frequency upconversion glass-ceramic by ASAXS. *International Conference on Small-Angle Scattering Oxford, UK, 13.09.2009 - 18.09.2009* (2009). **Posterpreis in der Kategorie: Theoretical Developments.**
3. HAAS, S.; WURTH, R.; BOESECKE, P.; VAINIO, U.; HOELL, A.: Simultaneous structure and chemical nanoanalysis of an efficient frequency upconversion glass-ceramic by ASAXS. *1st International ASAXS Workshop HZB Berlin, 14.05.2009 - 15.05.2009* (2009).
4. HAAS, S.; HOELL, A.; ZEHL, G.; DORBANDT, I.; BOGDANOFF, P.; FIECHTER, S.: On the structure of RuSe - nanoparticles as electro-catalysts in fuel cells: An anomalous small-angle x-ray scattering study. *International Conference on Small-Angle Scattering Oxford, UK, 13.09.2009 - 18.09.2009* (2009).
5. HAAS, S.; HOELL, A.; ZEHL, G.; FIECHTER, S.: Anomalous small-angle X-ray scattering investigation of Ru-Se catalysts supported on carbon. *Deutsche Tagung für Forschung mit Synchrotronstrahlung, Neutronen und Ionenstrahlen an Großgeräten 2006 Universität Hamburg, 04.10.2006 - 06.10.2006* (2006).
6. HOELL, A.; ZIZAK, I.; HAAS, S.; TATCHEV, D.; BANHART, J.: The ASAXS and GISAXS instrument at BESSY. SNI2010 Berlin, 24.2.2010 - 26.2.2010 (2010).
7. VAINIO, U.; LAUTEN, R. A.; HAAS, S.; LEPPÄNEN, K.; VEIGA, L.; SERIMAA, R.; HOELL, A.; GEHRKE, R.: Counterions in semidilute colloidal solutions studies using anomalous small-angle X-ray scattering. SNI2010 Berlin, 24.2.2010 - 26.2.2010 (2010).
8. GLEBER, G.; CIBIK, L.; HAAS, S.; HOELL, A.; MÜLLER, P.; KRUMREY, P.: Towards traceable characterization of nanoparticles. SNI2010 Berlin, 24.2.2010 - 26.2.2010 (2010).

-
9. HAUG, J.; KRUTH, H.; DUBIEL, M.; HOFMEISTER, H.; HAAS, S.; TATCHEV, D.; HOELL, A.: ASAXS study on the formation of core-shell Ag/Au nanoparticles in glass produced by ion implantation. *SNI2010 Berlin*, 24.2.2010 - 26.2.2010 (2010).
 10. HOELL, A.; HAAS, S.; TATCHEV, D.; HEINEMANN, A.; KRANOLD, R.; GOERIGK, G.: Anomalous Small-Angle X-Ray Scattering and some applications in material science. *Stellite Meeting: SAXS/WAXS Experiments at HASYLAB Status and Perspectives Hamburg*, DESY, 29.01.2009 - 29.01.2009 (2009).
 11. GLEBER, G.; CIBIK, L.; HAAS, S.; HOELL, A.; MÜLLER, P.; KRUMREY, M.: Towards traceable characterization of nanoparticles. *International Conference on Small-Angle Scattering 2009 Oxford, UK*, 13.09.2009 - 18.09.2009 (2009).
 12. GLEBER, G.; CIBIK, L.; HAAS, S.; HOELL, A.; MÜLLER, P.; KRUMREY, M.: Towards traceable characterization of nanoparticles. *1st International ASAXS Workshop HZB*, Berlin, 14.05.2009 - 15.05.2009 (2009).
 13. HAUG, J.; KRUTH, H.; DUBIEL, M.; HOFMEISTER, H.; HAAS, S.; TATCHEV, D.; HOELL, A.: ASAXS study on the formation of core-shell Ag/Au nanoparticles in glasses produced by ion implantation. *International Conference on Small-Angle Scattering 2009 Oxford UK*, 13.09.2009 - 18.09.2009 (2009).
 14. HAUG, J.; KRUTH, H.; DUBIEL, M.; HAAS, S.; TATCHEV, D.; HOELL, A.: Investigation of the structure and the kinetics of the formation of Ag nanoparticles in glasses. *International Conference on Small-Angle Scattering 2009 Oxford UK*, 13.09.2009 - 18.09.2009 (2009).
 15. HOELL, A.; ZIZAK, I.; HAAS, S.; TATCHEV, D.; BANHART, J.: The user dedicated ASAXS and GISAXS Instrument at BESSY. *International Conference on Small-Angle Scattering 2009 Oxford, UK*, 13.09.2009 - 18.09.2009 (2009).
 16. HOYDALSVIK, K.; TWILIGHT, B.; WINTER, R.; HAAS, S.; HOELL, A.: Dip coated ZrO₂ and YSZ thin films studied by Grazing Incidence Small-Angle X-ray Scattering. *International Conference on Small-Angle Scattering 2009 Oxford, UK*, 30.10.2009 - 30.10.2009 (2009).
 17. VAINIO, U.; LAUEN, R. A.; HAAS, S.; LEPPÄNEN, K.; VEIGA, L.; HOELL, A.; SERIMAA, R.; GEHRKE, R.: Counterions in Semidilute colloidal polyelectrolyte solutions: Lignosulfonate in water-methanol mixtures studied by ASAXS. *International Conference on Small-Angle Scattering 2009 Oxford, UK*, 13.09.2009 - 18.09.2009 (2009).
 18. HAUG, J.; KRUTH, H.; DUBIEL, M.; HOFMEISTER, H.; HAAS, S.; TATCHEV, D.; HOELL, A.: ASAXS study on the formation of core-shell Ag/Au nanoparticles in glasses produced by ion implantation. *BESSY User Meeting Berlin, Germany*, 04.12.2008 - 05.12.2008 (2008).
 19. HOELL, A.; HEINEMANN, A.; HAAS, S.; TATCHEV, D.; KRANOLD, R.; MÜLLER, M.; GOERIGK, G.: Nano-structure and chemical composition of a silver-free photochromic glass analysed by ASAXS. *HASYLAB user's meeting 2008 Hamburg, Germany*, 25.01.2008 - 25.01.2008 (2008).
 20. HOELL, A.; TATCHEV, D.; HAAS, S.; BANHART, J.: On the element sensitive analysis of nano-structures by Anomalous Small Angle X-ray Scattering. *Synchrotron Radiation in Material Science 6 (SRMS-6) Campinas, Brasilien*, 20.07.2008 - 23.07.2008 (2008).

21. HOELL, A.; HAAS, S.; TATCHEV, D.: Selected user results measured at the HMI Small Angles x-ray Scattering Instrument. *BESSY User Meeting Berlin*, 06.12.2007 - 07.12.2007 (2007).
22. HOYDALSVIK, K.; LE MESSURIER, D.; WINTER, R.; HOELL, A.; HAAS, S.; TATCHEV, D.: In-situ anomalous small-angle scattering of the formation of nanoscale refractory analogue. *BESSY User-Meeting Berlin*, 06.12.2007 - 07.12.2007 (2007).
23. TATCHEV, D.; EICHELBAUM, M.; HAAS, S.; HOELL, A.; RADEMANN, K.: Synchrotron X-ray radiation activated formation of Gold clusters in soda-lime-silicate glasses. *BESSY User Meeting Berlin*, 06.12.2007 - 07.12.2007 (2007).
24. ZEHL, G.; HOELL, A.; HAAS, S.; DORBANDT, I.; BLOECK, U.; SCHMITHALS, G.; BOGDANOFF, P.; FIECHTER, S.: On the structure of carbon supported RuSex-nanoparticles as electro-catalysts for the oxygen reduction in fuel cells. *Klausurtagung SE Templin*, Germany, 19.11.2007 - 20.11.2007 (2007).
25. ZEHL, G.; HOELL, A.; HAAS, S.; DORBANDT, I.; SCHMITHALS, G.; BOGDANOFF, P.; FIECHTER, S.: On the structure of carbon supported RuSeX-nanoparticles as electro-catalysts for the oxygen reduction in fuel cells. *Joint Symposium of Collaborative Research Centers SFB 546 and SFB 558 „From clusters to catalysts“ Erckner bei Berlin*, 28.10.2007 - 31.10.2007 (2007).
26. HOELL, A.; ZIZAK, I.; HAAS, S.; TATCHEV, D.; BANHART, J.: The A- and Gi-SAXS dedicated SAXS instrument at BESSY 7T wiggler. *SNI2006 Hamburg*, Germany, 04.10.2006 - 06.10.2006 (2006).
27. HOELL, A.; GOERIGK, G.; KRANOLD, R.; TATCHEV, D.; HAAS, S.; MÜLLER, M.; RADEMANN K.; EICHELBAUM, M.; BANHART, J.: The formation of optically active nanoparticles in silicate glasses. *HASYLAB Users Meeting Hamburg, Germany*, 27.01.2006 - 27.01.2006 (2006).
28. HOELL, A.; ZIZAK, I.; HAAS, S.; TATCHEV, D.; BANHART, J.: The new A- and GI-SAXS dedicated SAXS instrument installed at the Berlin synchrotron BESSY. *Small Angle Scattering 2006 (SAS 2006) Kyoto*, Japan, 09.07.2006 - 13.07.2006 (2006).
29. HOELL, A.; KRANOLD, R.; GOERIGK, G.; HAAS, S.; MÜLLER, M.: ASAXS studies on silverfree photochromic glasses. *HASYLAB User Meeting DESY*, 27.01.2005 - 28.01.2005 (2005).
30. HOELL, A.; ZIZAK, I.; HAAS, S.; TATCHEV, D.; BIEDER, H.; BANHART, J.: The new SAXS instrument at BESSY - (7T-WLS-SAXS). *BESSY user meeting Berlin*, Germany, 01.12.2005 - 02.12.2005 (2005).
31. HOELL, A.; ZIZAK, I.; HAAS, S.; TATCHEV, D.; KLOBES, B.; BANHART, J.: The new SAXS instrument at Bessy - first measurements. *Bessy user meeting Berlin*, Germany, 01.12.2005 - 02.12.2005 (2005).

Danksagung

Ich danke allen die mir in den letzten Jahren zur Seite gestanden haben und ohne die diese Arbeit nicht zustande gekommen wäre. An erster Stelle bedanke ich mich bei meiner Familie, die mir immer den benötigten Rückhalt gegeben hat. Vor allem während der stressigen Endphase der Arbeit.

Des Weiteren danke ich dem Helmholtz-Zentrum Berlin für Materiealien und Energie, welches es mir erlaubte im Rahmen einer Doktorandenstelle diese Arbeit anzufertigen. Ohne diese gegebene Möglichkeit wäre die vorliegende Arbeit sehr wahrscheinlich nicht so entstanden. In diesem Zusammenhang bedanke ich mich auch bei allen Gutachtern, sowie bei den Mitgliedern der Prüfungskommission für die Übernahme dieser Tätigkeit.

Ein besonderer Dank gilt Dr. Armin Hoell, der mich während der gesamten Zeit am Institut betreut hat und für fachliche Diskussionen jederzeit offen war. Weiterhin bedanke ich mich bei Klaus Effland für die hilfreiche technische Unterstützung sowie für die inspirierenden konstruktiven Brainstorming-Treffen über die Entwicklung von Messplatzkomponenten.

Dipl. Chem. Roman Wurth und den weiteren Mitarbeitern des Otto-Schott-Instituts für Glaschemie an der Universität Jena spreche ich den Dank aus für die Herstellung der Proben und den Durchführungen einiger Charakterisierungsmethoden.

Die fachlichen Diskussionen über die erhaltenen Ergebnisse mit Dr. Ulla Vainio und Dr. Dragomir Tatchev waren immer eine große Hilfe und werden es in zukünftigen Arbeiten auch weiterhin sein.

Hiermit bedanke ich mich bei meiner Arbeitsgruppe am BESSY II für die hilfreichen Unterstützungen und die gegebenen wissenschaftlichen Möglichkeiten während meiner gesamten Doktorandenzeit. In diesem Zusammenhang bedanke ich mich auch für gegebene Option, dass ich als Messplatzbetreuer für externe Forschergruppen tätig sein durfte.

Die Zeit im „Hasenbüro“ im 3. Stock mit Dr. Kaninchen alias Dr. Rodrigo Coelho und meiner Wenigkeit war immer lustig und hat viel Spaß gemacht, trotz der viel zu bewältigenden Arbeit.

Ein besonderer Dank gilt der gesamten FUEGO- und OSIRIS-Crew für die vielen Stunden auf hoher See bei Sonnenschein, Sturm und Gewitter. Wir waren jeder Situation meisterhaft gewachsen, selbst meterhohe Wellen, ein Wrack im Ärmelkanal, ein Riss im Großsegel und eine defekte Rollgenua konnten uns nur bedingt aufhalten...

Selbständigkeitserklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel angefertigt habe.

Berlin, den 25.05.2010

Sylvio Haas